Tome 54 N° 4 Avril 1957

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1957

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris. N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1956-1957

Président	MM. R. LUCAS
Vice-Président	G. CHAMPETIER
Secrétaire Général.....	G. EMSCHWILLER
Trésorier.............	M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. E. CALVET	MM. J. BÉNARD	Mlle Y. CAUCHOIS
P. GRABAR	J. GUÉRON	MM. J. GIVAUDON
B. IMELIK	P. PIGANIOL	J. GUASTALLA
A. LANDUCCI	J. SALVINIEN	R. LATARJET
J.J. TRILLAT	P. SOUCHAY	G. VALENSI

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON, P. LAFFITTE.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

COLLOQUE SUR LES BASES SCIENTIFIQUES DES ESSAIS SUR LES ÉLASTOMÈRES, LES FIBRES ET LES PLASTIQUES

Paris, 25 et 26 Juillet 1957 **2e Circulaire**

Sous les auspices de la Division des Plastiques et Hauts Polymères de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Président : Dr. R. Houwink (Pays-Bas).

Secrétaire : Professeur P. Dubois — 292, rue Saint-Martin Paris, 3e.

Sujet : Relations entre la physicochimie et les essais (avec référence spéciale à la normalisation) des élastomères, des fibres et des plastiques, d'après leur structure.

Inscriptions et renseignements :

S'adresser au Secrétaire. Frais : **2 000** F

L'ÉNERGIE DE DISSOCIATION DES HYDROCARBURES

par W. HEITLER

Conférence donnée le 14 *mai* 1956 *au Centre de Chimie Théorique.*

SOMMAIRE

On décrit une méthode basée sur la technique de la mésomérie pour le calcul semi-empirique des énergies de dissociation. Appliquée à des molécules simples comme CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 et à des radicaux libres comme CH_3, C_2H, C_2H_5, cette méthode donne des résultats en bon accord avec les données expérimentales.

Je vais parler d'une méthode de calcul de l'énergie de liaison des molécules — d'une manière semi-empirique — et de l'application de cette méthode au cas des molécules hydrocarbures simples, comme CH_4, C_2H_2, C_2H_6, etc... Cette méthode n'est pas nouvelle, elle a été développée en 1931 par Rumer, Weyl et l'auteur. Il faut faire, d'abord, quelques remarques sur l'approximation utilisée. Nous allons faire l'approximation la plus simple possible. Nous considérons l'interaction des atomes qui sont séparés d'abord, et nous calculons l'énergie d'interaction pour une distance finie. Nous supposons que les atomes sont dans des états atomiques *définis.* Il est bien connu que dans ce cas il ne suffit pas toujours de considérer l'état fondamental des atomes. L'approximation la meilleure est celle où l'on considère plusieurs des états les plus bas. Naturellement il faut inclure l'état possédant la plus grande valence, c'est-à-dire, l'état avec le spin maximum. Si c'est l'état fondamental (par exemple, pour l'azote l'état fondamental est ^4S, $s = 3/2$), c'est une approximation pas trop mauvaise de ne considérer que l'état fondamental. Cette approximation suffit pour le calcul de l'énergie de liaison mais

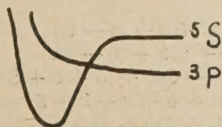


Fig. 1.

non pour décrire les propriétés directionnelles des valences. Dans le cas du carbone l'état à 4 valences est un état excité, ^5S. L'énergie d'excitation est 4,16 e.v. L'état fondamental n'a que deux valences, il est ^3P. Si l'on considère l'interaction, par exemple avec 4 atomes H, on obtient d'abord des courbes telles que celle de la figure 1 parce que ^3P ne peut pas attirer les quatre atomes H. Mais ce n'est pas la forme correcte des courbes d'interaction. Les courbes d'interaction atomique ne peuvent pas se croiser. Il faut considérer aussi l'influence mutuelle des courbes dérivant de différents états atomiques. En réalité la vraie forme est la suivante (fig. 2).



Fig. 2.

La courbe de ^3P joint — graduellement — la courbe dérivant originalement de ^5S. Il n'est pas nécessaire d'exciter l'atome C pour former la molécule CH_4. Néanmoins, près du minimum d'énergie, la fonction d'onde de l'atome n'est pas très différente de celle de l'état ^5S, malgré que cette courbe dérive de ^3P. Si nous sommes intéressés seulement à la distance d'équilibre, ce sera une approximation très simple et pas trop mauvaise de ne considérer que l'état ^5S du carbone. On calcule alors la courbe (fig. 2) dérivant de ^5S.

L'énergie d'interaction calculée de cette manière est l'énergie de dissociation dans l'état excité ^5S du carbone.

Pour calculer l'énergie d'interaction, on forme d'abord ce qu'on appelle les structures de valence. Ce sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde de spin des atomes (non perturbées par l'interaction) telles qu'entre chaque paire d'atomes a, b, un nombre p_{ab} de paires d'électrons avec spin antiparallèle soit formé. Une paire d'électrons peut être représentée par un trait de valence, mais lorsque la fonction de spin possède un signe, il faut

attribuer une flèche à chaque trait de valence. Par exemple, pour C_2H_2 il y a 3 structures de valence (si le spin total est zéro).

I	II	III
$C \rightleftarrows C$, $\downarrow$ $\downarrow$, H H	$C \rightleftarrows C$, $H \to H$	$C \rightleftarrows C$, $\times$, H H

Nous avons arrangé les quatre atomes dans un carré pour bien indiquer les traits de valence mais cela n'a rien à faire avec la position actuelle des atomes dans la molécule. Les fonctions d'onde de spin φ_I, φ_{II}, φ_{III} correspondant à des structures de valence ne sont pas orthogonales et il y a une relation linéaire entre φ_I, φ_{II}, φ_{III} : $\varphi_{III} = \varphi_I - \varphi_{II}$. Cette relation signifie qu'il n'y a que deux structures indépendantes, par exemple φ_I, φ_{II}. φ_I, φ_{II} ne sont pas orthogonales.

En formules, on peut représenter une fonction d'onde qui correspond à une structure à p_{ab} traits de valence entre a, b, p_{ac} traits entre a, c, etc... par

$$\varphi = [ab]^{p_{ab}} [ac]^{p_{ac}} \ldots$$

et la relation linéaire se représente

$$[ab]\,[cd] + [ac]\,[db] + [ad]\,[bc] = 0.$$

Il est très facile de calculer maintenant l'énergie E d'interaction. E s'exprime par les intégrales coulombiennes C_{ab}, etc. et les intégrales d'échange A_{ab}, entre chaque paire d'atomes.

$$A_{ab} = \int \Psi_a(1 \cdots n_a)\Psi_b(n_a+1, \cdots n_a+n_b)$$
$$V\Psi_a(n_a+1, 2, \cdots n_a)\Psi_b(1, n_a+2, \cdots n_a+n_b)$$
$$C_{ab} = \int \Psi^2_a(1 \cdots n_a)\Psi^2_b(n_a+1, \cdots n_a+n_b)V$$

On peut négliger les contributions dues à des échanges de trois ou plusieurs électrons qui donneraient des contributions dépendants de trois atomes a, b, c, etc. malgré que cela ne soit pas nécessaire, en principe. (L'échange de plusieurs électrons joue un grand rôle dans l'établissement des propriétés directionnelles des valences, comme ARTMANN l'a démontré récemment.) Soit $\varphi_I \ldots \varphi_N$ une base de fonctions de spin indépendantes (pas orthogonales) : l'énergie d'interaction s'exprime par les N équations linéaires

$$\left(E - \sum_{a,b} C_{ab}\right)\varphi_I + \sum_{ab} A_{ab} t_{ab} \varphi_I = 0$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\left(E - \sum_{a,b} C_{ab}\right)\varphi_N + \sum_{a,b} A_{ab} t_{ab} \varphi_N = 0$$

t_{ab} est l'opérateur qui échange deux électrons entre les atomes a et b dans la fonction de spin φ_I etc. On peut voir l'effet de cet échange immédiatement à partir de la structure de valence qui représente φ. On échange le point origine (ou point de commencement) de chaque trait de valence qui lie l'atome a avec d'autres atomes (c, d...) avec le point origine (ou commencement) de chaque liaison partant de b. Une liaison a-b change le signe. Par exemple :

$$t_{CC} \begin{matrix} C \rightleftarrows C \\ \downarrow \quad \downarrow \\ H \quad H \end{matrix} = -3 \begin{matrix} C \rightleftarrows C \\ \downarrow \quad \downarrow \\ H \quad H \end{matrix} + \begin{matrix} C \rightleftarrows C \\ \times \\ H \quad H \end{matrix}$$
$$= -3\varphi_I + \varphi_{III} = -2\varphi_I - \varphi_{II}.$$

On obtient une combinaison linéaire de toutes les structures de valence. Naturellement, si l'on obtient des structures qui ne font pas partie de la base indépendante choisie il faut qu'on les exprime à partir de ces structures de base, en faisant usage de la relation linéaire.

Nous obtenons alors N équations linéaires et homogènes pour les N fonctions φ. L'énergie E est alors déterminée par le déterminant de ce système d'équations, et E est exprimée en fonction des intégrales C_{ab}, A_{ab}, ... etc.

Nous allons appliquer maintenant cette théorie pour calculer les énergies des molécules CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 et aussi des radicaux CH_3, C_2H, C_2H_5, c'est-à-dire les énergies de dissociation

$$CH_4 \to CH_3 + H$$

etc. Nous ne considérons que l'interaction des atomes voisins mais il faut aussi considérer l'interaction des atomes H dans le même groupe CH_3 ou CH_2. Nous ne considérons pas les petites variations des distances C — C, etc. dans les différentes molécules, de telle sorte que nous donnons la même valeur dans toutes les molécules aux intégrales C_{CC} et A_{CC}.

Nous introduisons les abréviations

$$-C_{CC} = c, \quad -A_{CC} = \gamma \quad C_{HH} - A_{HH} = h$$
$$-C_{CH} = b, \quad -A_{CH} = \beta,$$

Toutes ces quantités sont positives. Après un calcul peu compliqué on obtient alors les énergies de dissociation ($D = -E$) :

$$CH_4: \; D = -\varepsilon + 4(b+\beta) - 6h$$
$$CH_3: \; D = -\varepsilon + 3(b+\beta) - 3h$$
$$C_2H_2: \; D = -2\varepsilon + 2(b+\beta) + c + 3\gamma - \gamma f_3(\xi)$$
$$C_2H: \; D = -2\varepsilon + b + \beta + c + 3\gamma - \gamma f_3(2\xi)$$
$$C_2H_4: \; D = -2\varepsilon + 4(b+\beta) + c + 2\gamma - 2h - \gamma f_2(\xi)$$
$$C_2H_6: \; D = -2\varepsilon + 6(b+\beta) + c + \gamma - 6h - \gamma f_1(\xi)$$
$$C_2H_5: \; D = -2\varepsilon + 5(b+\beta) + c + \gamma - \gamma f_1\left(\frac{6}{5}\xi\right)$$
$$\xi = \gamma/2\beta.$$

Ici ε est l'énergie d'excitation de l'état ^5S du carbone $\varepsilon = 4{,}16$ e.v. D est alors l'énergie de dissociation totale de la molécule dans des atomes libres dans leurs états fondamentaux. On a une diminution de D égale à ε pour chaque atome de carbone. Les fonctions $f_1 \dots f_3$ sont des fonctions algébriques de $\gamma/2\beta$. Elles sont représentées par les courbes de la figure 3.

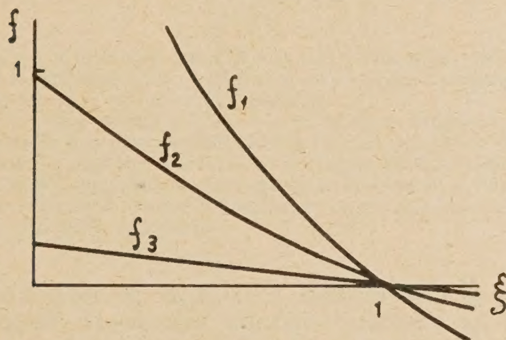


Fig. 3.

Si ces fonctions f étaient égales à zéro D serait composé des contributions additives suivantes : 1) Une contribution $b + \beta$ pour chaque liaison C — H. 2) Une contribution $c + \gamma$, $c + 2\gamma$, $c + 3\gamma$ pour les liaisons C — C, C = C et C ≡ C. 3) Une contribution de répulsion $-h$ pour chaque paire d'atomes H voisins (dans les groupes CH_3, CH_2). 4) Une diminution $-\varepsilon$ de D, pour chaque atome C. Mais les fonctions f ne sont pas nulles et nous verrons que la valeur la plus probable pour $\xi = \gamma/2\beta$ est environ 0,7.

Naturellement il est impossible, sans un travail très fastidieux, de calculer les intégrales b, c, β, γ. Nous employons une méthode semi-empirique. La valeur de ε est connue, $\varepsilon = 4{,}16$ e.v. La valeur de h peut être tirée de la théorie de l'interaction des atomes H ou bien de l'expérience. Pour la distance H — H dans CH_3 ou CH_2 (qui est bien connue) nous avons $h = 0{,}5$ e.v. Les constantes inconnues sont b, c, β, γ. Nous les déterminons à l'aide de quelques mesures expérimentales et alors nous pouvons calculer les autres grandeurs théoriquement et comparer les résultats avec l'expérience. En réalité, une étude des équations théoriques démontre que les résultats théoriques ne dépendent que de trois paramètres, il y a des combinaisons des 4 constantes b, c, β, γ, qui donnent les mêmes résultats. On peut alors ajuster trois des valeurs théoriques à l'expérience et les autres sont déterminées par la théorie.

On obtient les résultats suivants :

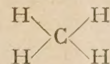
$$c = 1{,}9, \quad \gamma = 3{,}8, \quad b = 3{,}35, \quad \beta = 2{,}75 \text{ e. v. } (\xi = 0{,}7)$$

D (e.v.)	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	$CH_4 - CH_3$	$C_2H_2 - C_2H$	$C_2H_6 - C_2H_5$
Exp.	17,2	17,0	23,5	29,1	4,45	5,25	4,25
Théor.	17,2 *	17,0 *	23,7	29,1 *	4,55	5,55	4,20

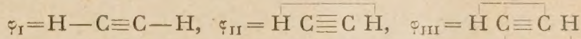
Les valeurs théoriques qui sont ajustées à l'expérience sont marquées par une étoile. Les valeurs des constantes c, γ, ... ne sont pas uniques, il y a quelques autres combinaisons de valeurs qui donnent les mêmes résultats.

On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est très bon. Cela démontre que la théorie rend très bien compte de ce qu'on appelle énergie de liaison simple, double et triple C — C, C = C, C ≡ C, entre deux atomes C. Mais il faut réaliser qu'il n'est pas possible d'attribuer une partie définie de l'énergie de la molécule à la liaison C — C. Les énergies ne sont pas additives.

Enfin nous ferons quelques remarques sur la fonction d'onde de la molécule. En général c'est une combinaison linéaire des fonctions d'onde correspondant aux structures de la valence. Seulement dans les cas de CH_4 et CH_3 il n'y a qu'une seule structure, et c'est la structure de la formule chimique



Par exemple, dans le cas de C_2H_2 on a 3 structures



mais $\varphi_{III} = \varphi_I - \varphi_{II}$. La fonction d'onde de la molécule peut être représentée par une combinaison $\varphi_I + c\varphi_{II}$ (ou, si l'on préfère

$$\varphi_I + c'\varphi_{III} \quad \text{ou} \quad \varphi_{II} + c''\varphi_{III}.)$$

On obtient par la théorie (pour notre solution)

$$\varphi = 0{,}87\,\varphi_I + 0{,}143\,\varphi_{II} \text{ (normalisé).}$$

Il est très satisfaisant que le coefficient de φ_I soit presque égal à l'unité parce que φ_I représente la formule chimique. Mais le coefficient de φ_I (carré) ne représente pas la probabilité de trouver la structure φ_I dans la molécule. φ_I et φ_{II} ne sont pas orthogonales (la somme des carrés des coefficients de φ_I et φ_{II} n'est pas égale à l'unité). En effet on trouve si $\varphi_I^2 = 1$, $(\varphi_I\ \varphi_{II}) = 4/5$, $\varphi_{II}^2 = 8/5$. Ceci veut

dire, que si l'on voulait trouver la molécule dans l'état φ_I la probabilité de φ_{II} ne serait pas zéro. Dans l'état actuel de la molécule, la probabilité de la structure φ_I est égale à

$$w_I = \frac{(\varphi\varphi_I)^2}{\varphi^2\varphi_I^2} = 0{,}98$$

et la probabilité de la structure φ_{II} est égale à

$$w_{II} = \frac{(\varphi\varphi_{II})^2}{\varphi^2\varphi_{II}^2} = 0{,}60.$$

La situation est similaire pour toutes les molécules considérées. La probabilité de la structure chimique est toujours presque égale à l'unité, mais il y a d'autres structures qui possèdent aussi une probabilité notable.

Malgré que la « structure chimique » ait une probabilité presque égale à l'unité, les autres structures donnent une contribution très importante à l'énergie. Il ne suffit pas de ne considérer que la structure chimique et de calculer la valeur de l'énergie pour cette structure (comme on le fait dans l'approximation des valences localisées). Autrement on pourrait obtenir des résultats tout à fait faux.

N° 23. — PROPRIÉTÉS OXYDANTES ET RÉDUCTRICES DE L'HYDROGÈNE ATOMIQUE DIFFUSANT A LA SURFACE D'UNE ÉLECTRODE POLARISÉE

par I.A. BAGOTSKAIA

(*Manuscrit reçu le* 18.8.56.)

SOMMAIRE

On a montré que l'effet de l'hydrogène atomique diffusant sur la cinétique de la formation électrolytique de l'hydrogène dépend de la valeur de la surtension.

Pour des valeurs faibles de η l'hydrogène atomique augmente la surtension faisant ainsi preuve de propriétés réductrices. Le pouvoir réducteur de l'hydrogène diminue quand la surtension augmente et, pour des valeurs élevées de η, l'hydrogène atomique abaisse la surtension, ce qui met en évidence ses propriétés oxydantes.

Au cours du dégagement électrolytique de l'hydrogène, l'hydrogène atomique constitue un produit intermédiaire. L'étude de l'influence d'une augmentation artificielle de la concentration en hydrogène atomique sur la cinétique du processus peut permettre souvent d'obtenir des données précises sur le mécanisme de la réaction.

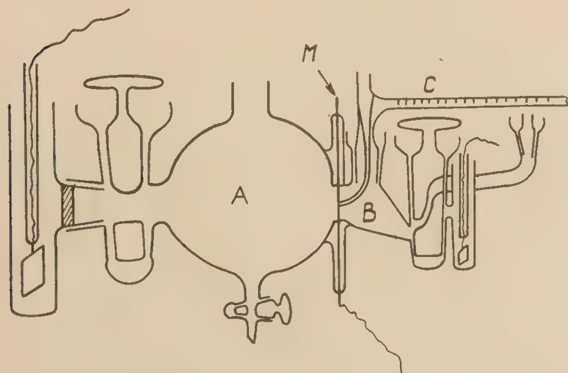


Fig. 1. — Dispositif servant à l'étude de l'influence de l'hydrogène atomique sur la surtension de l'hydrogène.

Au cours de nos expériences, l'augmentation de la concentration de l'hydrogène atomique était réalisée par diffusion à travers une membrane de fer d'hydrogène atomique préparé électrolytiquement. C'est cette membrane qui constitue l'électrode dont on étudie le comportement et que nous désignerons sous le terme « électrode de diffusion ». Les expériences étaient réalisées au moyen du dispositif représenté sur la figure 1. La membrane M, constituée par du fer « ARMCO » avait une épaisseur de 0,1 à 0,08 mm, elle était préalablement réduite à 600° dans un courant d'hydrogène et maintenue en place par deux rodages plans entre les deux récipients A et B. Les bords extérieurs du rodage étaient enduits d'un lubrifiant à vide de façon à réaliser l'étanchéité du dispositif. Bien entendu toutes les précautions nécessaires étaient prises pour que la graisse ne vienne pas en contact avec la solution. La surface utile de la membrane métallique (une seule face) était de 1 cm². La quantité d'hydrogène diffusant vers B était déterminée en observant le déplacement d'un ménisque liquide dans une burette horizontale C graduée en centièmes de centimètres cubes. Les expériences étaient conduites à la température ambiante. Le volume du récipient B était de 5 cm³. La variation de volume de la solution, due à l'instabilité de la température pouvait être considérée comme négligeable. L'expérience était conduite de la façon suivante :

Le ballon B était rempli d'hydrogène gazeux, puis par pompage on introduisait la solution choisie pour l'expérience, cette solution étant saturée en hydrogène. Le potentiel de la membrane était alors déterminé soit sans polarisation, soit en polarisant l'électrode de diffusion avec un courant d'intensité *i*.

Lorsque le potentiel de la membrane est stabilisé, le ballon A est rempli dans une atmosphère d'air d'une solution d'HCl 6N, et la membrane soumise à une polarisation anodique avec un courant de 0,1 A/cm² pendant quelques secondes, puis polarisée cathodiquement avec un courant identique. La polarisation anodique de courte durée qui précède la polarisation cathodique a pour but de favoriser la diffusion de l'hydrogène. On ajoute dans le ballon A des traces de nitrate de plomb, ce qui a pour effet d'augmenter le courant d'hydrogène diffusant du compartiment de polarisation A vers

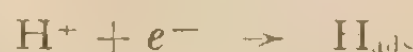
le compartiment de diffusion B. Le filtre en verre fritté séparant l'anode du compartiment A était refroidi par de la glace de façon à ce que la température de la solution ne varie pas de plus de 1 à 2° C au cours du passage du courant.

Pour arrêter la diffusion de l'hydrogène on supprime la polarisation cathodique de la membrane. Par ailleurs, pour éviter une attaque du fer, la solution fortement acide doit être aussitôt remplacée par une solution faiblement alcaline.

Le potentiel de la membrane correspondant à un certain courant de diffusion prenait sa valeur d'équilibre en quelques secondes. Le volume de l'hydrogène diffusant était calculé en tenant compte de la variation de volume du côté B pendant 10 minutes, cette variation de volume n'est pas la même quand l'hydrogène diffuse et quand on arrête la diffusion.

Dans un travail précédent [1] consacré à l'étude de l'influence de l'hydrogène atomique diffusant sur le potentiel d'une électrode de fer placée dans une solution de NaOH 5N, nous avons montré que pour des valeurs faibles de la surtension η, l'hydrogène atomique augmente la valeur de η faisant ainsi preuve de propriétés réductrices. Quand la surtension augmente les propriétés réductrices de l'hydrogène atomique diminuent et, pour des surtensions de l'ordre de 0,4 V, l'hydrogène atomique n'a pratiquement aucune influence. Pour des polarisations cathodiques plus grandes la diffusion de l'hydrogène atomique provoque un abaissement de la surtension de l'ordre de quelques millivolts, ce qui correspond à l'apparition de propriétés oxydantes de l'hydrogène atomique.

Le déplacement du potentiel de l'électrode vers les valeurs négatives sous l'influence de l'hydrogène atomique diffusant est dû au ralentissement de la réaction de décharge qui, en milieu acide, peut être représentée par l'équation :



$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$$

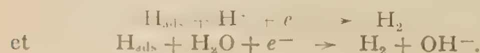
En milieu basique la réaction devient :



$$H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + OH^-.$$

Le ralentissement est dû à l'accroissement du recouvrement de la surface de l'électrode par l'hydrogène adsorbé H_{ads}, et aussi l'augmentation de la vitesse de la réaction inverse (ionisation de l'hydrogène adsorbé).

Par contre le déplacement du potentiel vers les valeurs positives est déterminé par l'augmentation de vitesse de la désorption électrochimique et par le ralentissement de la réaction inverse. Suivant qu'on se trouve en milieu acide ou en milieu basique les réactions sont :



$$H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$$

et $$H_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^-.$$

Le but du présent travail était de créer des conditions expérimentales permettant de mettre nettement en évidence les propriétés oxydantes de l'hydrogène atomique.

Tout d'abord on réalisait, à l'aide de traces d'un sel de plomb, un empoisonnement de la face de « diffusion » de la membrane. La membrane de fer préalablement réduite en atmosphère d'hydrogène était soumise à une polarisation cathodique en solution de plombite de plomb.

La figure 2 indique les résultats obtenus au cours de l'étude de l'influence de l'hydrogène atomique

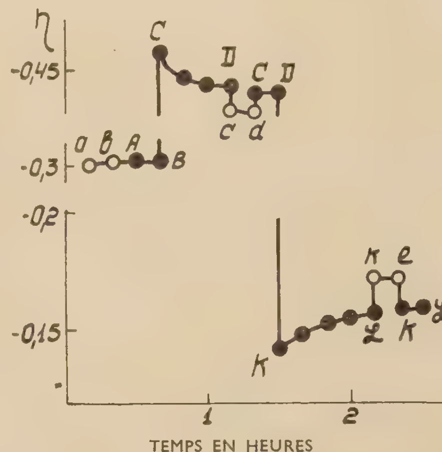


Fig. 2. — Influence de la diffusion de l'hydrogène atomique sur η dans le cas d'une électrode de fer empoisonnée par le plomb en solution de NaOH 5N.

ab $i = 5.10^{-5}$ A/cm² $I = 20.10^{-4}$ A/cm²
AB $i = 5.10^{-5}$ A/cm²
CD $i = 5.10^{-4}$ A/cm²
cd $i = 5.10^{-4}$ A/cm² $I = 15.10^{-4}$ A/cm²
KL $i = 5.10^{-4}$ A/cm²
kl $i = 5.10^{-6}$ A/cm² $I = 8.10^{-4}$ A/cm²

sur la surtension d'une électrode en fer empoisonnée par du plomb et placée dans une solution de NaOH 5N. En abscisses on a porté le temps en heures et en ordonnées les valeurs de la surtension η.

Les cercles blancs indiquent les valeurs obtenues pour η au cours de la diffusion de l'hydrogène atomique et les cercles noirs les valeurs de la surtension en l'absence d'hydrogène. On voit que les valeurs de η, dans le cas du fer empoisonné par le plomb, sont supérieures de 50 à 90 mV à celles obtenues avec une électrode de fer pur. Une telle électrode est donc beaucoup plus proche d'une électrode de fer que d'une électrode de plomb.

La figure montre aussi que pour des surtensions de l'ordre de 160 mV la diffusion de l'hydrogène augmente la surtension de 11 mV ; pour $\eta = 440$ mV, l'hydrogène qui diffuse abaisse la surtension de 10 mV, alors que pour des valeurs intermédiaires

de la surtension l'hydrogène reste pratiquement sans influence.

Il faut remarquer qu'au cours de ce travail nous n'avons pas cherché à maintenir constante la valeur du rapport $\frac{I}{i}$ au cours des différentes polarisations. (i représente la vitesse de diffusion de l'hydrogène atomique exprimée en unités électriques). Comme I restait sensiblement constant au cours des expériences, il s'en suit que le rapport $\frac{I}{i}$ diminuait au fur et à mesure que la polarisation augmentait.

Dans le cas d'une électrode de fer en forme de membrane polarisée cathodiquement dans une solution de soude 5N saturée d'oxyde mercurique, la surtension en solution de NaOH N avec une densité de courant de 5.10^{-4} A/cm² est supérieure de 200 à 250 mV à la surtension d'une électrode en fer pur (*).

La figure 3 reproduit les résultats obtenus au cours de l'étude de l'influence de l'hydrogène atomique sur la surtension d'une électrode de fer empoisonnée par du mercure et placée en solution de NaOH N. La figure montre que dans ce cas, pour des valeurs élevées de la surtension, les propriétés oxydantes de l'hydrogène atomique se manifestent d'une façon très nette.

C'est ainsi que pour un courant de 5.10^{-4} A/cm² et pour une surtension de 620 mV, l'introduction

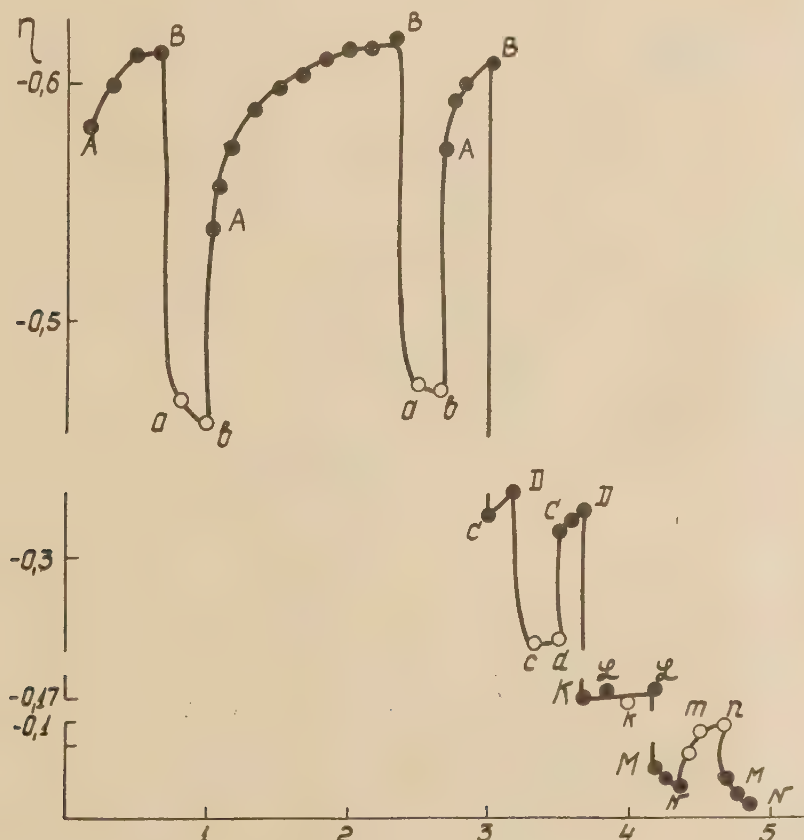


Fig. 3. — Influence de la diffusion de l'hydrogène atomique sur la surtension d'une électrode de fer empoisonnée par du mercure en solution de NaOH N.

AB $i = 5.10^{-4}$ A/cm²			KL $i = 5.10^{-7}$ A/cm²	
ab $i = 5.10^{-4}$ A/cm²	$I = 40.10^{-4}$ A/cm²		*k*L $i = 5.10^{-7}$ A/cm²	$I = 26.10^{-4}$ A/cm²
CD $i = 5.10^{-6}$ A/cm²			MN $i = 0$	
cd $i = 5.10^{-6}$ A/cm²	$I = 35.10^{-4}$ A/cm²		*mn* $i = 0$	$I = 7\ .10^{-4}$ A/cm²

(*) Les premières expériences relatives à l'influence de l'hydrogène atomique (diffusant à la surface d'une électrode de fer empoisonnée par du mercure et placée en milieu basique) sur le potentiel de cette électrode à l'état stationnaire ont été effectuées dans notre laboratoire par Mme C.D. Levina.

par diffusion d'hydrogène atomique abaisse la valeur de cette dernière de 140 mV.

Quand la surtension diminue, les propriétés oxydantes de l'hydrogène se manifestent moins nettement et, pour des valeurs du potentiel proches du potentiel d'une électrode à hydrogène, l'hydrogène atomique agit comme réducteur en augmentant la surtension. Si le dépôt de mercure à la surface de l'électrode de fer est poursuivi pendant un temps plus long, 30 mn par exemple, on constate que la surtension dans le cas d'un courant de 5.10^{-4} A/cm² est supérieure de 350 mV à la surtension d'une électrode de fer pur, de plus l'abaissement de la surtension sous l'influence de l'hydrogène atomique atteint 250 mV. Dans ce dernier cas, l'arrêt du courant d'hydrogène ne permet pas cependant à la surtension de revenir à sa valeur initiale, ce qui est très probablement dû au fait qu'une partie du mercure disparaît de la surface de l'électrode au cours des expériences.

Gerischer et Mehl (²) ont étudié par une autre méthode l'influence du recouvrement par l'hydrogène d'électrodes de mercure, argent et cuivre sur la cinétique de la formation électrolytique de l'hydrogène en solution H_2SO_4 N. Le degré du recouvrement de la surface par H_{ads} variait avec le temps dans leurs expériences par suite du passage du courant à un potentiel constant. Les auteurs aboutissent à la conclusion que le recouvrement de la surface d'une électrode d'argent facilite le dégagement de l'hydrogène, ce qu'ils ont attribué, eux aussi, au mécanisme électrochimique de la désorption.

L'étude de l'influence de la diffusion de l'hydrogène atomique sur le potentiel d'une électrode de fer et d'une électrode de fer empoisonnée par le mercure (*) en solution d'acide sulfurique N a montré que l'influence de l'hydrogène sur la surtension est beaucoup plus faible en solution acide qu'en

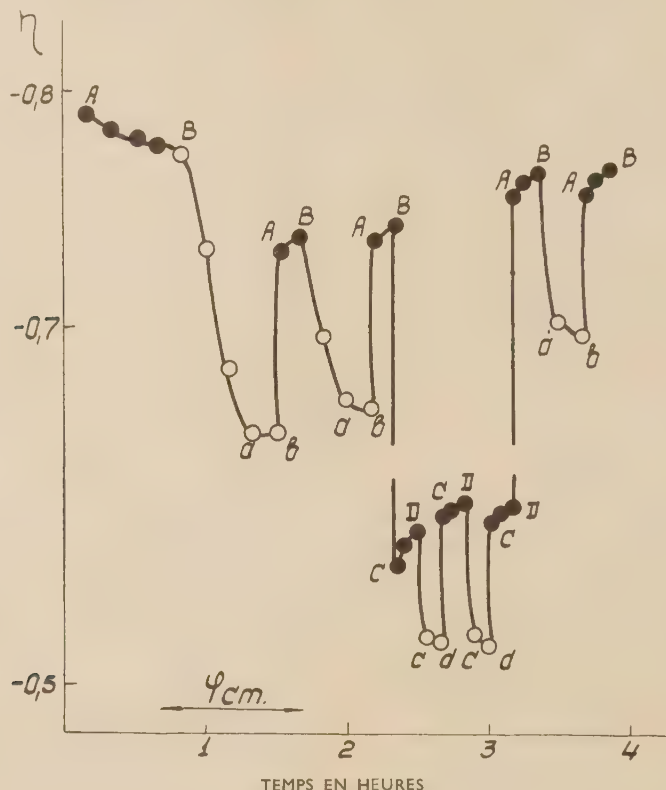


Fig. 4. — Influence de la diffusion de l'hydrogène atomique sur la surtension dans le cas d'une électrode recouverte d'un dépôt de zinc électrolytique en solution NaOH N.

AB $i = 5.10^{-4}$ A/cm² — CD $i = 5.10^{-5}$ A/cm²

ab $i = 5.10^{-4}$ A/cm² $I = 12.10^{-4}$ A/cm² — *cd* $i = 5.10^{-5}$ A/cm² $I = 7.10^{-4}$ A/cm²

(*) Les expériences relatives à l'influence de la diffusion de l'hydrogène atomique sur la surtension du fer pur et du fer empoisonné par le mercure en milieu acide ont été effectuées par A.I. Osche.

solution basique. Dans le cas du fer pur l'augmentation de la valeur de la surtension en milieu acide est de l'ordre de 4 à 6 mV, de plus il n'a pas été possible de mettre en évidence une diminution de η.

Contrairement à nos observations, FISCHER et HEILING (3) ont constaté une augmentation considérable de la surtension d'une électrode de fer placée en milieu acide au moment de la diffusion de l'hydrogène atomique. Il est possible que ce désaccord entre nos observations et celles de FISCHER et HEILING (3) soit dû à une différence dans la préparation thermique de l'électrode et à une structure cristalline différente du métal.

Dans le cas du fer empoisonné par du mercure en solution d'acide sulfurique N, nous avons constaté que l'hydrogène possède des propriétés réductrices pour des valeurs de la surtension relativement faibles et des propriétés oxydantes pour des valeurs élevées de η. Cependant la chute de la surtension ne dépasse pas 10 mV.

Les effets différents de l'hydrogène en solution acide et basique s'expliquent par la mouillabilité de la surface de l'électrode qui est plus faible en solution acide, il en résulte que les petites bulles dues à l'hydrogène qui diffuse peuvent obturer les pores et ralentir la diffusion de l'hydrogène vers les endroits de l'électrode sur lesquels se produit la réaction.

Il se peut également que l'hydrogène adsorbé se recombine plus vite en solution acide qu'en solution alcaline (4).

Nous avons également étudié l'influence de l'hydrogène atomique diffusant sur le potentiel d'une électrode recouverte par galvanoplastie d'un dépôt de zinc d'une épaisseur de 3.10^{-4} cm, ce dépôt étant effectué dans un bain ne contenant pas d'agent tensio-actif. Le dépôt de zinc était ensuite dissous dans l'acide sur le côté de la membrane qui est polarisé. Les expériences ont été effectuées en solution de soude N. Dans le cas d'une électrode recouverte de zinc, et pour un courant de 5.10^{-4} A/cm on a trouvé une surtension supérieure de 330 mV à la valeur obtenue dans le cas d'une électrode en fer pur. La figure 4 montre que la diffusion d'hydrogène atomique provoque un abaissement de la surtension de 60 à 70 mV. Lorsque la surtension diminue, le pouvoir oxydant de l'hydrogène se manifeste d'une façon moins nette. Les mesures que nous avons faites se sont trouvées limitées par le potentiel stationnaire du zinc dans le cas en solution alcaline.

Pour des dépôts de zinc plus épais nous n'avons pas constaté d'augmentation sensible de la valeur de la surtension, mais la diffusion d'hydrogène atomique se trouve diminuée ce qui entraîne une diminution de l'influence de l'hydrogène atomique sur la surtension. Ce fait, comme nous l'avons déjà signalé, peut s'expliquer par l'hypothèse que dans le cas surtout de dépôts électrolytiques, les atomes d'hydrogène au cours de la diffusion se recombinent dans la profondeur des pores et des fentes dont la surface n'est pas au contact avec l'électrolyse et ne constitue donc pas une zone de réaction électrochimique.

En terminant je tiens à remercier le Professeur A.N. FROUMKINE, membre de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. pour ses précieux conseils et pour la discussion des résultats exposés dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I.A. BAGOTSKAIA et A.N. FROUMKINE. — *C.R. Acad. Sciences URSS*, 1953, **92**, 979.
I.A. BAGOTSKAIA. — *C.R. Acad. Sciences URSS*, 1956, **107**, 843.
I.A. BAGOTSKAIA. — *C.R.Acad. Sciences URSS*, 1956, (en cours de publication).

(2) H. GERISCHER et W. MEHL. — *Z. Electrochem.*, 1955, **59**, 1049.

(3) I. FISCHER et I. HEILLING. — *Z. Electrochem.*, 1950, **54**, 184.

(4) STACKELBERG et BISCHOFF. — *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 467.

N° 24. — SUR LES CORRELATIONS ENTRE H_2O, $H_2 + O$ et $OH + H$

par Mme Florence FIQUET-FAYARD

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, Ve.*]

(*Manuscrit reçu le* 29.9.56.)

SOMMAIRE

Les règles de corrélation ne permettent pas à elles seules de prévoir comment les états excités et ionisés de la molécule d'eau sont reliés aux états dissociés $O + H_2$ et $H + OH$. On utilise une hypothèse supplémentaire : la répulsion des surfaces de même espèce électronique.

L'interprétation des résultats de spectrographie de masse est satisfaisante pour H_2O^+ et reste incomplète pour H_2O^-. On n'explique pas pourquoi l'ion OH^- n'est pas observé expérimentalement.

I. GÉNÉRALITÉS

I. — Introduction.

C'est un problème important en chimie, photochimie et radiochimie que de savoir à quels états dissociés sont reliées les surfaces de potentiel d'une molécule. Ce sont en effet ces surfaces de potentiel qui déterminent quels fragments on peut obtenir par excitation de la molécule (radiochimie, photochimie) et quels fragments on peut obtenir dans une réaction chimique où la molécule excitée sert de complexe intermédiaire.

Laidler et Shuler (1) ont montré qu'il est intéressant de chercher une solution qualitative à ce problème en utilisant une généralisation des règles de Wigner-Witmer (4); ces dernières permettent de calculer le nombre, la multiplicité et l'espèce des états électroniques d'une molécule que l'on peut obtenir à partir de deux atomes dans des états électroniques connus. La position des surfaces de potentiel peut ensuite être précisée à l'aide de données expérimentales (spectroscopie UV et de masse).

Laidler et Shuler ont résolu le problème dans le cas d'une molécule triatomique, linéaire à l'état fondamental et à l'état excité. Le potentiel est alors fonction de deux variables seulement et les surfaces de potentiel peuvent être représentées graphiquement.

Dans le cas d'une molécule triatomique AH^2 coudée, la configuration la plus générale des trois atomes possède la symétrie C_s (le seul élément de symétrie est un plan). Shuler (2) a donné les tables de corrélation entre les états dissociés (molécule diatomique + atome) et les états de symétrie C_s. Ces résultats ont été utilisés par Laidler (3) dans une étude de H_2O^- et H_2O^+. Deux lacunes subsistent.

a) On prévoit s'il est *possible* que deux états dissociés $(AH + H)$ et $(H_2 + A)$ soient reliés par une même surface de potentiel mais on ne sait pas si les deux états dissociés sont reliés respectivement à deux états électroniques différents, quoique de même espèce, du complexe AH^2, où s'ils sont reliés au même état.

b) Connaissant l'espèce d'un état de symétrie C_s, on ne sait pas exactement quelle est l'espèce de l'état de symétrie C_{2v} avec lequel il est en corrélation. La symétrie C_{2v} est celle des configurations qui possèdent un plan de symétrie et un axe binaire dans ce plan, c'est-à-dire dans le cas de AH_2 les configurations pour lesquelles les deux atomes d'hydrogène sont à la même distance de A.

J'ai essayé de préciser ces deux points dans le cas particulier de l'eau.

2. — Configurations possibles pour les trois noyaux H, H, O.

Les définitions des espèces des groupes C_{2v} et C_s sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Définition des espèces de C_{2v} et C_s.

C_{2v}	C_2	σ_v	σ
A_1	+	+	+
A_2	+	—	—
B_1	—	+	—
B_2	—	—	+

C_s	σ
A′	+
A″	—

σ désigne le plan de symétrie contenant les trois atomes.

σ_v désigne le plan de symétrie perpendiculaire à σ.

C_2 désigne l'axe binaire.

La configuration de $H + H + O$ dépend de 3 variables : r_1, r_2, φ.

Chaque point de la figure 1 représente une configuration particulière des trois noyaux, et à ce point correspond une série de valeurs pour l'énergie des trois atomes, chacune correspondant à un ou plusieurs états électroniques. Les axes sont limités à des valeurs de r_1 et r_2 supposées grandes.

Le plan horizontal $r_1 O r_2$ représente les configurations linéaires HOH, le plan $\varphi = 0$ représente les configurations linéaires OHH. Le plan $r_1 = r_2$ représente les configurations de symétrie C_{2v}, et le reste du parallélépipède représente les configurations C_s.

Le point F $\left(r_1 = r_2 = 1 \text{ Å}; \varphi = \frac{\pi}{2}\right)$ représente la configuration de H_2O fondamental.

Le point M ($\varphi = \frac{\pi}{2}$; $r_1 = 1$ Å; r_2 grand) représente $OH + H$.

Le point N ($r_1 = r_2$ grand; φ petit et tel que la distance HH égale 0,7 Å) représente $H_2 + O$, avec O sur l'axe binaire de H_2.

3. Méthode utilisée, hypothèses.

Je cherche à déterminer la variation du potentiel le long d'une ligne du type MFN, MPN ou MQN (P voisin de F). Ce travail se fait en trois étapes.

Fig. 1. — Configurations nucléaires possibles pour $O + H + H$.

1) Je calcule les niveaux d'énergie au point N et je cherche quels états de C_{2v} et C_s sont formés à partir de chaque niveau de $H_2 + O$. J'obtiens les états de C_{2v} en rapprochant l'atome d'oxygène sur l'axe binaire de H_2 (trajet NF).

2) Je calcule les niveaux d'énergie au point M et je cherche quels états de C_s sont formés à partir de chaque niveau de OH + H.

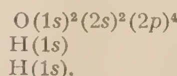
3) Je joins les niveaux d'énergie de M et de N par des lignes de potentiel en utilisant la règle suivante : *sur un trajet* MPN, *où les atomes se rapprochent et sont en interaction forte les lignes de potentiel de même espèce* (A′ ou A″) *ne peuvent pas se couper.* Sur un trajet MQN où les atomes s'éloignent et ne sont jamais en interaction forte tous les trois ensemble, cette règle est sans effet. La plus ou moins grande valeur de cette règle utilisée avec succès pour les molécules diatomiques ne sera pas discutée ici. Tous les résultats obtenus dans cet article sont soumis aux mêmes restrictions que cette règle.

4) La continuité des surfaces de potentiel entraîne que les lignes de potentiel pour un trajet MFN ont la même allure que celles du trajet MPN. Mais sur la moitié FN du trajet on peut leur attribuer un symbole A_1, B_1, A_2 ou B_2 grâce aux corrélations avec N. Plusieurs lignes de potentiel pourraient se réunir en une seule sur la partie FN du parcours, mais on vérifie que la dégénérescence d'orbite du système est complètement levée paur C_{2v} aussi bien que pour C_s. Cependant la répulsion entre deux lignes de potentiel A′ s'annule quand on s'approche des configurations C_{2v}, dans le cas où les états d'espèce A′ se transforment respectivement en espèces A_1 et B_2. Deux lignes de ce type peuvent donc être tangentes en un point de la région FN. Il en est de même pour deux états A″ se transformant en A_2 et B_1. On verra un exemple de ce phénomène dans le paragraphe 10.

II. ÉTUDE DE H_2O

4. — Corrélations des états de symétrie C_{2v} avec $H_2 + O$.

Pour comparer les états que nous allons déterminer à ceux calculés par Niira ([5]) qui a utilisé la méthode des orbitales atomiques, nous allons former tous les états possibles avec



$$O(1s)^2(2s)^2(2p)^4$$
$$H(1s)$$
$$H(1s).$$

Ils résultent de la combinaison des états ^3P_g, ^1D_g, ^1S_g de O avec les états $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$ (répulsif) de H_2.

Les tables de résolution des espèces des molécules diatomiques et des atomes en espèces de C_{2v} et C_s sont données dans le tableau II d'après Mulliken ([6]).

TABLEAU II

Tables de résolution des espèces des molécules diatomiques et des atomes en espèces de C_{2v} *et de* C_s.

	C_{2v}
S_g	A_1
S_u	A_2
P_g	$A_2 + B_1 + B_2$
P_u	$A_1 + B_1 + B_2$
D_g	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
D_u	$2A_2 + A_1 + B_1 + B_2$
Σ^+_g	A_1
Σ^+_u	B_2

C_{2v}	C_s
A_1	A′
A_2	A″
B_1	A″
B_2	A′

	C_s
S_g	A′
Σ^+	A′
Σ^-	A″
Π, Δ	A′ + A″

Les états de symétrie C_{2v} formés à partir des divers niveaux de $H_2 + O$ sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

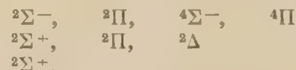
États formés à partir de $O + H_2$.

O ↓ H₂ →	$^1\Sigma^+_g$	$^3\Sigma^+_u$
^3P_g	$^3(A_2 + B_1 + B_2)$	$^{5,3,1}(B_1 + A_2 + A_1)$
^1D_g	$^1(2A_1 + A_2 + B_1 + B_2)$	$^3(2B_2 + B_1 + A_2 + A_1)$
^1S_g	$^1A_1$	$^3B_2$

On obtient 4 états $^1A_1$, 2 $^1A_2$, 2 $^1B_1$, 1 $^1B_2$, 2 $^3A_1$, 3 $^3A_2$, 3 $^3B_1$, 4 $^3B_2$, 1 $^5B_1$, 1 $^5A_1$, 1 $^5A_2$ qui sont les 24 états trouvés par Niira.

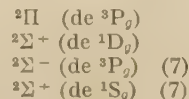
5. — Corrélations des états de symétrie C_s avec OH + H.

A partir des états ^3P_g, ^1D_g, ^1S_g de O et ^2S_g de H on peut former pour OH, d'après les règles de Wigner-Witmer, les états



$^2\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^4\Sigma^-$, $^4\Pi$
$^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$
$^2\Sigma^+$.

Ces états peuvent être classés par ordre (probable) d'énergie croissante :



$^2\Pi$ (de ^3P_g)
$^2\Sigma^+$ (de ^1D_g)
$^2\Sigma^-$ (de ^3P_g) (7)
$^2\Sigma^+$ (de ^1S_g) (7)

L'énergie est comptée pour la configuration $r = 1$ A.

TABLEAU IV

Etats formés à partir de OH + H.

OH → H ↓	$^2\Sigma^-$	$^2\Pi$	$^4\Sigma^-$	$^4\Pi$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$	$^2\Delta$	$^2\Sigma^+$
^2S_g	$^{1,3}A''$	$^{1,3}(A' + A'')$	$^{3,5}A''$	$^{3,5}(A' + A'')$	$^{1,3}A'$	$^{1,3}(A' + A'')$	$^{1,3}(A' + A'')$	$^{1,3}A$

Les états de symétrie C_s formés à partir de ces 4 états sont donnés dans le tableau IV (d'après Shuler).

6. — Corrélations entre les niveaux de OH + H et $H_2 + O$.

Les données thermochimiques nécessaires sont présentées dans le tableau V.

TABLEAU V

Données thermochimiques.

Substance	Etat	Energie (*)	Substance	Etat	Energie (*)
H	^2S_g	0	H_2^-	$^2\Sigma_u^+$	— 1,7 (*c*)
H*	^2S_g	10,3 eV	OH	$^2\Pi$	— 4,45
H**	^2S_g	12,4	OH*	$^2\Sigma^+$	— 0,34
H^+	^1S_g	13,6	OH**	$^2\Sigma^-$	0,6 (*a*)
H^-	^1S_g	— 0,76	OH***	$^2\Sigma^+$	4,05 (*a*)
O	^3P_g	0	OH^+	$^3\Sigma^-$	9,2
O*	^1D_g	2 (*b*)	OH^{+*}	$^3\Pi$	13,3
O**	^1S_g	4,3 (*b*)	OH^-	$^1\Sigma^+$	— 6,55
O^+	^4S_u	13,55 (*b*)	H_2O	$^1A_1$	— 9,7
O^{+*}	^2D_u	16,86 (*b*)			
O^{+**}	^2P_u	18,54 (*b*)			
O^-	^2P_u	— 2,2			
H_2	$^1\Sigma_g^+$	— 4,6			
H_2^*	$^3\Sigma_u^+$	5,4			
H_2^+	$^2\Sigma_g^+$	11			

Nota. — Les énergies pour (H_2) et (OH) sont comptées pour la distance intermoléculaire de la configuration la plus stable.

Source. — (*a*) Leach (voir également 11).
(*b*) Herzberg : Atomic spectra and atomic structure.
(*c*) Massey : Négative ions.
Autres données : Laidler.

(*) en e.v. par rapport aux atomes gazeux.

Les niveaux d'énergie utilisés dans ce travail, calculés à partir du tableau V, sont présentés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Niveaux d'énergie.

O (^3P_g) + H_2 ($^1\Sigma_g^+$)	— 4,6 eV
O (^3P_g) + H_2 ($^3\Sigma_u^+$)	5,4 eV
O (^1D_g) + H_2 ($^1\Sigma_g^+$)	— 2,6 eV
O (^1D_g) + H_2 ($^3\Sigma_u^+$)	7,4 eV
O (^1S_g) + H_2 ($^1\Sigma_g^+$)	— 0,6 eV
O (^1S_g) + H_2 ($^3\Sigma_u^+$)	9,7 eV
H (^2S_g) + OH ($^2\Pi$) de ^3P_g	— 4,45 eV
H (^2S_g) + OH ($^2\Sigma^+$) de ^1D_g	— 0,34 eV
H (^2S_g) + OH ($^2\Sigma^-$) de ^3P_g	+ 0,6 eV
H (^2S_g) + OH ($^2\Sigma^+$) de ^1S_g	4 eV
H (^2S_g) + H (^2S_g) + O (^1D_g)	2 eV
H (^2S_g) + H (^2S_g) + O (^1S_g)	4,3 eV
H_2^- ($^2\Sigma_u^+$) + O (^3P_g)	— 1,7 eV
H_2^- ($^2\Sigma_u^+$) + O (^1D_g)	+ 0,3 eV
H_2^- ($^2\Sigma_u^+$) + O (^1S_g)	+ 2,3 eV
H_2 ($^1\Sigma_g^+$) + O^- (^2P_u)	— 6,8 eV
OH^- ($^1\Sigma^+$) + H(^2S_g)	— 6,55 eV
OH^- (?) + H(^2S_g)	de — 2 à...
OH ($^2\Pi$) + H^- (^1S_g)	— 5,21 eV
OH ($^2\Sigma^+$) + H^- (^1S_g)	— 1,1 eV
H_2 ($^3\Sigma_u^+$) + O^- (^2P_u)	3,2 eV
H_2^+ ($^2\Sigma_g^+$) + O (^3P_g)	11 eV
H_2^+ ($^2\Sigma_g^+$) + O (^1D_g)	13 eV
H_2^+ ($^2\Sigma_g^+$) + O (^1S_g)	15 eV
H_2 ($^1\Sigma_g^+$) + O^+(^4S_u)	8,95 eV
H_2 ($^1\Sigma_g^+$) + O^+(^2D_u)	12,26 eV
H_2 ($^1\Sigma_g^+$) + O^+ (^2P_u)	13,94 eV
OH^+ ($^3\Sigma^-$) + H(^2S_g)	9,2(?) eV
OH^+ ($^3\Pi$) + H (^2S_g)	13,3(?) eV
OH ($^2\Pi$) + H^+ (^1S_g)	9,15 eV
OH ($^2\Sigma_g^+$) + H^+ (^1S_g)	13,26 eV
H^+ (^1S_g) + OH^- ($^1\Sigma^+$)	7,05 eV
H_2^+($^2\Sigma_g^+$) + O^-(^2P_u)	8,8 eV

Le diagramme de la figure 2 construit à partir de la règle de répulsion des états de même espèce

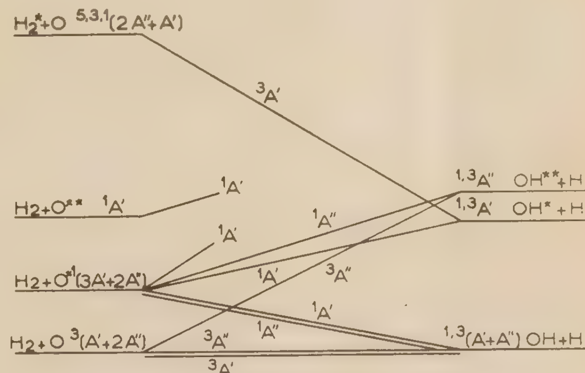


Fig. 2. — Corrélations entre M et N suivant MPN pour H_2O.

indique comment les niveaux sont reliés deux à deux, le long d'un trajet MPN.

Enfin la figure 3 représente la variation du potentiel le long du trajet MFN, compte tenu des résultats précédents et des valeurs trouvés par NIIRA ([5])

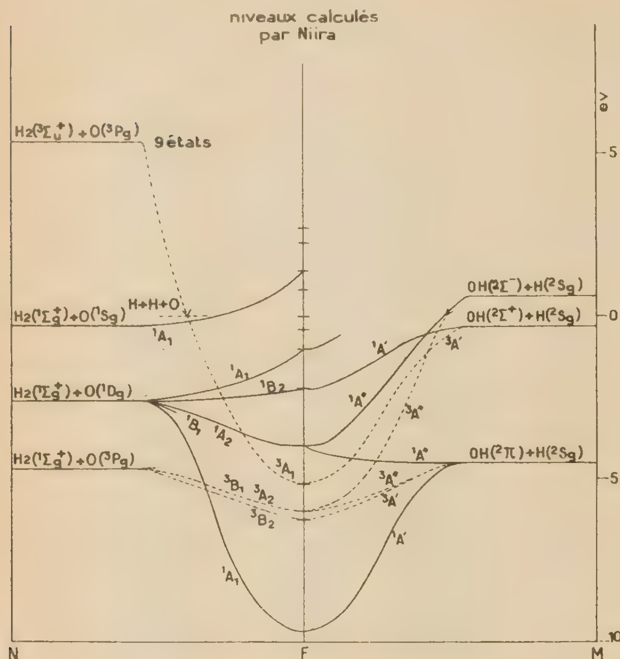


Fig. 3. — Lignes de potentiel de H_2O suivant le trajet MFN.

pour l'énergie des états excités de H_2O dans la configuration fondamentale (point F). Ces résultats ont été utilisés en l'absence de données spectroscopiques concordantes ([13]).

On peut remarquer sur la figure 3 que la réaction $O(^3P_g) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow OH\ (^2\Sigma^+) + H(^2S_g)$ envisagée par SHULER ([2]) pourrait s'effectuer par transition sans radiation de $^3B_1$ ou $^3A_2$ ou $^3B_2$ à l'état $^3A_1$, situé d'après NIIRA à moins de 1^{ev} au-dessus des états précédents.

III. ÉTUDE DE H_2O^-

7. — Corrélations des états de symétrie C_{2v} avec $H_2^- + O$ et $O^- + H_2$.

Nous nous limiterons aux niveaux les plus bas qui sont $^2\Sigma_u^+$ pour H_2^-, ^3P_g ^1P_g, ^1S_g pour O, $^1\Sigma^+_g$ pour H_2, ^2P_u pour O^-.

Le tableau VII donne les états de C_{2v} en corrélation avec ces niveaux.

TABLEAU VII

Etats formés à partir de $H_2 + O^-$ *et* $H_2^- + O$.

H_2^- O → ↓	^3P_g	^1D_g	^1S_g
$^2\Sigma_u^+$	$^{2,4}(B_1 + A_2 + A_1)$	$^2(2B_2 + B_1 + A_2 + A_1)$	$^2B_2$

H_2 O^- → ↓	^2P_u
$^1\Sigma_g^+$	$^2(A_1 + B_1 + B_2)$

8. — Corrélations des états de symétrie C_s avec $OH^- + H$ et $H^- + OH$.

Les niveaux les plus bas sont ici ^2S_g pour H, $^2\Pi$, $^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$ pour OH, ^1S_g pour H^-.

L'état fondamental de OH^- est $^1\Sigma^+$ formé à partir de $H(^2S_g) + O^-(^2P_u)$ qui donne aussi $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^3\Sigma^+$. Nous admettrons que ces états sont répulsifs et ont donc des énergies supérieures à -2^{ev} dans la configuration $r = 1$ Å.

Le tableau VIII donne les états de C_s en corrélation avec ces niveaux.

TABLEAU VIII

Etats formés à partir de $OH^- + H$ *et* $OH + H^-$.

H OH^- → ↓	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^3\Pi$	$^3\Sigma^+$
^2S_g	$^2A'$	$^2(A' + A'')$	$^{2,4}(A' + A'')$	$^{2,4}A'$

H^- OH → ↓	$^2\Pi$	$^2\Sigma^+$	$^2\Sigma^-$
^1S_g	$^2(A' + A'')$	$^2A'$	$^2A''$

9. — Corrélations entre les points M et N.

Le diagramme de la figure 4 construit à partir de la règle de répulsion des états de même espèce

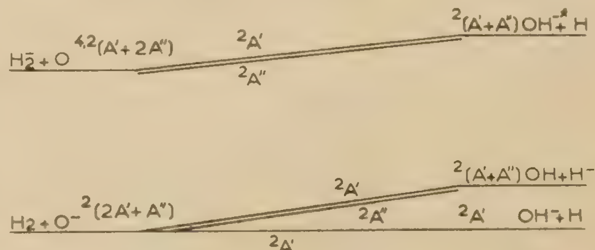


Fig. 4. — Corrélations entre M et N suivant MPN pour H_2O^-.

indique comment les niveaux sont reliés 2 à 2, le long d'un trajet MPN. L'application intégrale de la règle de répulsion implique que quand les atomes sont écartés les uns des autres de 1 A environ, il peut y avoir transfert de la charge supplémentaire entre l'oxygène et l'hydrogène :

On peut voir dans ce cas de H_2O^- comment les lignes de potentiel varient d'un trajet MQN à un trajet MPN.

La figure 5 représente les lignes de potentiel suivant MQN.

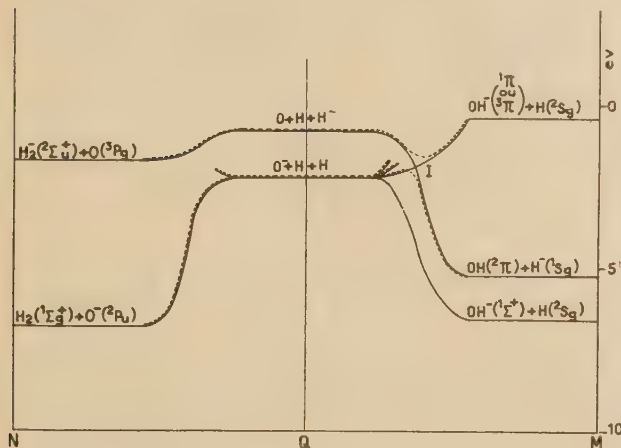


Fig. 5. — Lignes de potentiel de H_2O^- suivant MQN.

Pendant le trajet MQ l'atome d'hydrogène reste très éloigné de OH, et on assiste en fait à la dissociation de OH. En Q les trois atomes sont séparés. En QN on assiste à la recombinaison de H_2. Les lignes doublées de pointillé sont dégénérées.

Quand on considère un trajet intermédiaire entre MQN et MPN, on doit tenir compte d'une faible interaction entre les trois atomes : les lignes dégénérées se divisent, et elles se repoussent au voisinage du point I.

Ces phénomènes s'accentuent pour des trajets de plus en plus proches de MFN, et en MFN on obtient les lignes de potentiel de la figure 6.

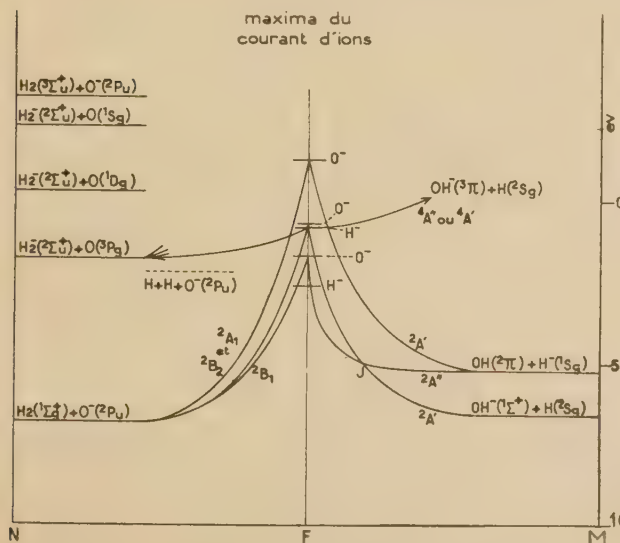


Fig. 6. — Lignes de potentiel de H_2O^- suivant MFN.

10. — Interprétation des résultats de spectrographie de masse.

Mann Hustrulid et Tate [8], en accord avec Lozier [9] ont trouvé pour la production des ions H^- un seuil à 5,6 eV, un maximum intense à 7,1 eV et un maximum faible à 8,9 eV.

Pour O^- ils ont trouvé un seuil à $7{,}5 \pm 0{,}3$ eV et trois pics de résonance situés à 8, 9 et 11 eV environ.

Les trois pics de résonance peuvent s'interpréter facilement à l'aide des trois surfaces de potentiel de H_2O^-, reliée à $H_2(^1\Sigma^+) + O^-(^2P_u)$, que prédisent les règles de corrélation.

La surface inférieure, très dissymétrique, conduirait principalement à $OH + H^-$ et partiellement à $H_2 + O^-$.

La surface intermédiaire conduirait à O^-. La production de H^- pourrait s'expliquer par une transition sans radiations au point J, ou bien par l'excitation primaire d'un niveau quartet, tracé sur la figure; mais cette dernière interprétation est en contradiction avec les expériences de Lozier, qui trouve une énergie cinétique de $3{,}2^{ev}$ pour ces ions H^-. Aucune des deux explications n'est donc satisfaisante.

La surface supérieure conduirait uniquement à O^-.

La figure 6 *bis* représente une deuxième possibilité pour les lignes de potentiel de H_2O^-. Elle est construite en tenant compte de ce que les surfaces A_1 et B_2 (ou A_2 et B_1) ne se repoussent pas. Au point L, les surfaces A_1 et B_2 se coupent. Le long d'un trajet MPN la répulsion des états $^2A'(^2A^1)$ et $^2A'(^2B^2)$ n'est pas rigoureusement nulle : les lignes de potentiel sont celles représentées en tiret, qui sont conformes au diagramme 4. Le long d'un trajet MFN, la répulsion des états $^2A_1$ et $^2B_2$ est nulle et les lignes de potentiel sont celles qui sont représentées en trait plein, et qui peuvent être considérées comme le cas limite où les deux lignes de potentiel $^2A'$ sont tangentes en L (cf. § 3, 4°). On voit que les deux surfaces $^2A'$ en interaction ont une forme conique. Il est peu compréhensible qu'à 11^{ev}, H_2^-

n'apparaisse pas en même temps que O^-. De plus, cette deuxième figure n'explique pas plus que la précédente pourquoi l'on n'observe pas d'ions OH^-.

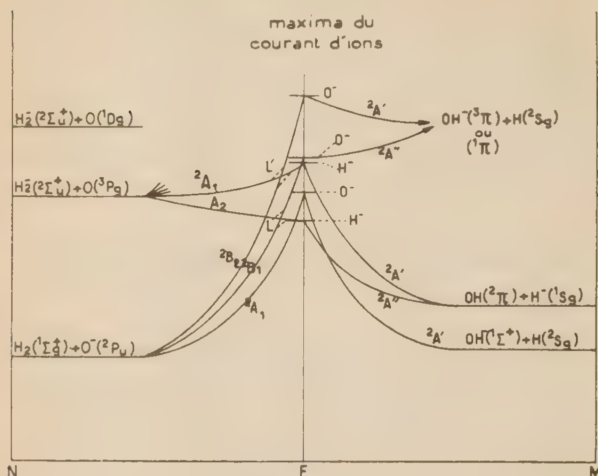


Fig. 6 *bis*. — Deuxième possibilité pour les lignes de potentiel de H_2O^-.

Pour améliorer ces interprétations il faudrait savoir dans quelle mesure l'excitation d'une même surface peut conduire à la formation de deux sortes d'ions, quand cette surface est dissociative à la fois par rapport à $OH + H$ et $H_2 + O$.

IV. ÉTUDE DE H_2O^+

11. — Corrélations des états de symétrie C_{2v} avec $H_2^+ + O$ et $O^+ + H_2$.

Nous nous limiterons aux niveaux les plus bas qui sont ${}^2\Sigma_g^+$ pour H_2^+, ${}^3P_g$, ${}^1D_g$, ${}^1S_g$ pour O, ${}^1\Sigma_g^+$ pour H_2 et ${}^4S_u$, ${}^2D_u$, ${}^2P_u$ pour O^+.

Le tableau IX donne les états de C_{2v} en corrélation avec ces niveaux.

12. — Corrélations des états de symétrie C_s avec $OH^+ + H$ et $H^+ + OH$.

Les niveaux les plus bas sont ${}^3\Sigma^-$ et ${}^3\Pi$ pour OH^+, ${}^2S_g$ pour H, ${}^1S_g$ pour H^+ et ${}^2\Pi$, ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Sigma^-$ pour OH.

Le tableau X donne les états de C_s en corrélation avec ces niveaux.

TABLEAU X

Etats formés à partir de $H^+ + OH$ et $H + OH^{+0}$.

H^+ OH → ↓	${}^2\Pi$	${}^2\Sigma^+$	${}^2\Sigma^-$
${}^1S_g$	${}^2(A' + A'')$	${}^2A'$	${}^2A''$

H OH^+ → ↓	${}^3\Sigma^-$	${}^3\Pi$
${}^2S_g$	${}^{2,4}A''$	${}^{2,4}(A' + A'')$

13. — Corrélations entre M et N.

Le diagramme de la figure 7 construit à partir de la règle de répulsion des états de même espèce

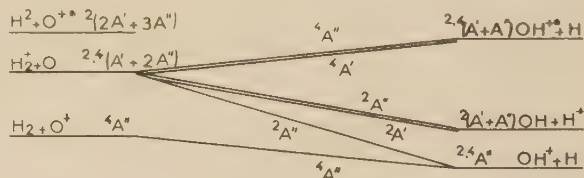


Fig. 7. — Corrélations entre M et N suivant MPN pour H_2O^+.

indique comment les niveaux de N et de M sont reliés 2 à 2 le long d'un trajet MPN. Le niveau

TABLEAU IX

Etats formés à partir de $H_2^+ + O$ *et* $H_2 + O^+$.

H_2^+ O → ↓	${}^3P_g$	${}^1D_g$	${}^1S_g$
${}^2\Sigma_g^+$	${}^{2,4}(A_2 + B_1 + B_2)$	${}^2(2A_1 + A_2 + B_1 + B_2)$	${}^2A_1$

H_2 O^+ → ↓	${}^4S_u$	${}^2D_u$	${}^2P_u$
${}^1\Sigma_g^+$	${}^4A_2$	${}^2(2A_2 + A_1 + B_1 + B_2)$	${}^2(A_1 + B_1 + B_2)$

$OH^+ + H$ a été placé au-dessous de $OH + H^+$ car les expériences de Mann, Hustrulid et Tate interprétées plus loin indiquent que ce niveau se trouve à de moins 18,7 eV au-dessus du niveau fondamental de H_2O.

14. — Interprétation des résultats de spectrographie de masse.

La figure 8 est construite à l'aide du diagramme 7 et des potentiels d'apparition des ions H_2O^+, OH^+, O^+, H_2^+, mesurés par Mann, Hustrulid et Tate.

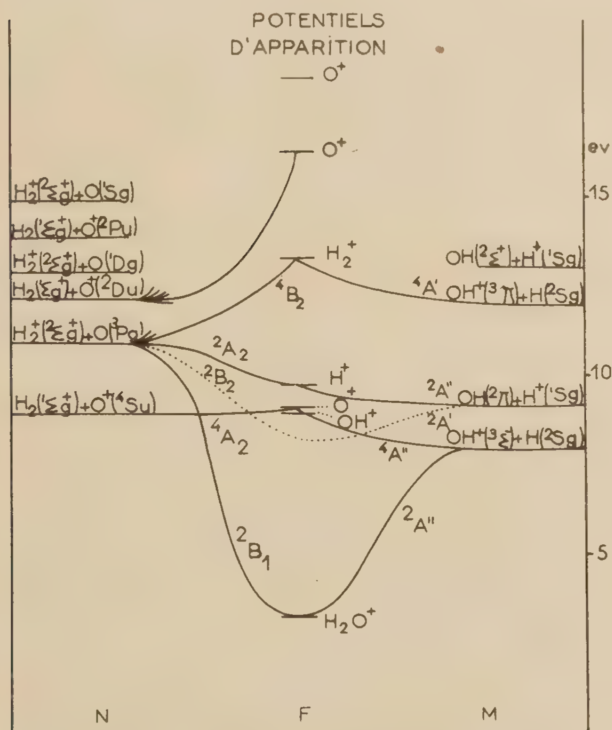


Fig. 8. — Lignes de potentiel de H_2O^+ suivant le trajet MFN.

D'après Walsh ([12]) l'état fondamental de H_2O^+ correspond à la configuration électronique $(a_1)^2$ $(a_1)^2$ $(b_2)^2$ b_1, c'est donc un état $^2B_1$. L'apparition de H_2O^- à 13 eV s'explique par l'excitation de cet état.

Les ions OH^+ et O^+ apparaîtraient à 18,7 eV et 18,8 eV par excitation de la surface $^4A_2$ qui conduirait principalement à $OH^+ + H$ et partiellement à $H_2 + O^+$.

L'état OH $(^2\Pi)+H^+(^1S_g)$ est en corrélation avec deux surfaces, l'une $^2A''$, $^2A_2$, l'autre $^2A'$, $^2B_2$. L'apparition de H^+ à 19,5 eV serait due à l'excitation de l'une ou l'autre de ces surfaces. Sur la figure 8 on a choisi arbitrairement $^2A''$, $^2A_2$.

Les potentiels d'apparition de H_2^+, O^+ et O^+ s'interprètent aisément.

Il est probable qu'il existe plusieurs états de H_2O^+, stables, comme par exemple l'état $^2A'$, $^2B_2$ dessiné en pointillé. L'apparition de H_2O^+ due à ces états serait masquée par la production massive de H_2O^+ dans l'état $^2B_1$. On pourrait les mettre en évidence expérimentalement par la méthode de Morrison ([10]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Laidler et Shuler. — *Chem. Rev.*, 1951, **48**, 153.
(2) Shuler. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 624.
(3) Laidler. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 1740.
(4) Wigner-Witmer. — *Z. f. Physik.*, 1928, **51**, 859.
Voir aussi Herzberg. — *Molecular spectra and Molecular Structure*, Tome I.
5) Niira. — On the abnormal rotations of OH radicals. *J. Phys. Soc. Japan*, 1952, **7**, 193.
(6) Mulliken. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 279.
(7) Leach. — Communication privée.
(8) Mann, Hustrulid et Tate. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 340.
(9) Lozier. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1417.
(10) Morrison. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 1219.
(11) Barrow et Downie. — *Proc. Phys. Soc.*, 1956, **A 69**, 178.
Gaydon et Wolfhard. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **208**, 63.
(12) Walsh. — *J. chem. Soc.*, 1953, 2.260.
(13) Wilkinson et Johnston. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 190.
Johannin-Gilles et Vodar. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 223.

N° 25. — SUR LA FRÉQUENCE DE VIBRATION DU GROUPEMENT CARBONYLE DANS LES QUINONES POLYCYCLIQUES

par Mme J. BAUDET, G. BERTHIER et B. PULLMAN

[*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Théorique*, 34, *rue d'Ulm*, *Paris*; Ve.]

(*Manuscrit reçu le* 22.11.56.)

SOMMAIRE

Les auteurs perfectionnent un aspect de leurs calculs anciens sur les fréquences de vibration du groupement carbonyle dans les quinones polycycliques et montrent que l'introduction dans le calcul de la variation des intégrales d'échange en fonction de distances interatomiques améliore l'accord entre la théorie et l'expérience. Ils soulignent aussi l'absence d'une relation homogène entre la fréquence de vibration et la polarité de la liaison C = O et en fournissent l'explication.

Nous avons étudié dans un travail antérieur (1), à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires, la variation de la fréquence de vibration du groupement carbonyle des molécules organiques sous l'influence de la conjugaison. Parmi les molécules étudiées figurait, entre autres, une série de quinones. En particulier nous avons examiné la *para*-benzoquinone et la 9,10-anthraquinone et montré que, conformément aux indications de l'expérience, on devait s'attendre à observer un accroissement de la fréquence en passant du premier au deuxième de ces corps.

Récemment cette étude a été reprise et développée par Mlle Josien et Deschamps (2) puis encore par Deschamps (3) qui l'ont étendue, d'une part, aux dérivés substitués des quinones et, d'autre part, à quelques quinones polycycliques, homologues supérieurs de l'anthraquinone. Or il s'avère que les résultats obtenus dans cette dernière extension sont troublants. En effet, alors que la fréquence expérimentale C = O croît continuellement, bien que de moins en moins vite, avec l'agrandissement de la quinone, la fréquence théorique, elle, croît en passant de la benzoquinone à l'anthraquinone, mais décroît ensuite lorsqu'on passe de l'anthraquinone à la 5,12-naphtacènequinone puis à la 5,13-pentacènequinone. Le tableau ci-dessous résume les résultats de Deschamps (3).

(Ces résultats ayant été obtenus avec des paramètres légèrement différents de ceux que nous avons initialement adoptés, ne doivent pas être comparés directement aux nôtres.)

Qualitativement, il n'est pas difficile de comprendre les raisons du désaccord entre l'évolution des fréquences calculées et observées dans les quinones supérieures. En effet, la valeur de la fréquence théorique dépend essentiellement de la valeur de l'indice de la liaison C = 0. Or l'on peut remarquer que cet indice croît lorsque l'on passe de la benzoquinone à l'anthraquinone mais diminue ensuite lorsque l'on passe de l'anthraquinone à la pentacènequinone. Cette évolution particulière de l'indice de la liaison C = 0 peut être interprétée de la façon suivante : le pouvoir de conjugaison d'un noyau benzénique est inférieur au pouvoir de conjugaison d'une liaison éthylénique (4) et, par conséquent, le remplacement des liaisons C = C, 2-3 et 5-6, de la benzoquinone par des noyaux benzéniques a pour effet de diminuer le degré de délocalisation des liaisons C = 0 et, partant, d'augmenter leur indice mobile. D'autre part, le pouvoir de conjugaison d'un noyau naphtalénique apparaît théoriquement, tout au moins avec les approximations de calcul utilisées, comme étant supérieur

Quinone	Indice de la liaison C = 0	Autopolarisabilité	K × 10^{-5} dynes/cm	Fréquence calculée en cm^{-1}	Fréquence mesurée en cm^{-1}
P-benzoquinone	0,8803	0,1168	11,307	1 673	1 669
1,4-naphtoquinone	0,8823	0,1152	11,335	1 675	1 674
9,10-anthraquinone	0,8852	0,1127	11,370	1 678	1 678
5,12-naphtacènequinone	0,8838	0,1127	11,362	1 677	1 679
6,13-pentacènequinone	0,8826	0,1140	11,348	1 676	1 680

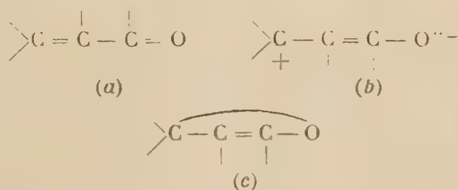
à celui du noyau benzénique et provoque par conséquent une délocalisation plus forte de la liaison C = O, donc une diminution de son indice mobile. Or les résultats expérimentaux paraissent indiquer au contraire une localisation plus forte de la liaison C = O dans la pentacènequinone que dans l'anthraquinone. Dans ces conditions, les considérations précédentes indiquent le genre de correction qu'il convient d'introduire dans le calcul pour essayer de remédier à l'insuffisance des indications théoriques : il convient de diminuer la résonance interne du noyau naphtalénique afin de tamponner son interaction avec les liaisons C = 0. Or un tel résultat s'obtient aisément par un perfectionnement, aujourd'hui classique, des calculs. En effet, les paramètres du groupement C = 0 mis à part, les calculs ont été effectués dans l'approximation usuelle de la méthode LCAO, en attribuant la même valeur de l'intégrale d'échange à toutes les liaisons C — C aromatiques, avec la seule exception, dans les calculs de Deschamps, des liaisons C — C adjacentes aux liaisons C = 0 pour lesquelles cet auteur a adopté une intégrale d'échange nettement réduite (0,6 β), traduisant le caractère très simple de ces liaisons. Or, en fait, les différences qui caractérisent l'ensemble des liaisons d'un cycle naphtalénique sont suffisamment prononcées pour justifier l'emploi d'intégrales d'échange différentes pour *toutes* ces liaisons. En même temps, on peut prévoir qu'un tel perfectionnement aura pour effet de réduire la délocalisation des électrons π du naphtalène ainsi que leur interaction avec les électrons mobiles de la liaison C = 0.

Nous avons donc refait les calculs pour la pentacènequinone (l'anthraquinone étant considérée comme corps de référence) en tenant aussi compte de la variation des intégrales d'échange des liaisons C — C des noyaux naphtaléniques en fonction de leur longueur (les paramètres caractéristiques des liaisons C = 0 et des liaisons C — C adjacentes étant les mêmes que ceux de Deschamps). Le principal résultat de ce calcul est que l'indice mobile de la liaison carbonyle de la pentacènequinone a maintenant une valeur plus élevée que dans les calculs antérieurs, en fait, un indice pratiquement identique à celui de l'anthraquinone de Deschamps (0,8852). Il est bien évident que la valeur exacte de cet indice dépend du jeu de paramètres adoptés mais néanmoins ce résultat traduit la tendance générale du phénomène.

Or l'indice de liaison jouant un rôle prédominant dans la détermination de la valeur de la fréquence de vibration (la correction due à l'autopolarisabilité est pour ces liaisons C = 0, fortement localisées, pratiquement insignifiante), le calcul permet maintenant de reproduire le palier que présentent les fréquences expérimentales des paraquinones volumineuses.

Pour terminer, nous voudrions profiter de l'occasion que nous offre cette note complémentaire pour souligner encore un des aspects des résultats théoriques, en liaison avec le problème général de la relation entre les fréquences de vibration (tout au moins des liaisons C = 0) et le phénomène de conjugaison. Dans de nombreuses publications où cette relation est discutée du point de vue qualitatif, et où l'on fait appel dans ce but à la représentation usuelle de la théorie de résonance, il est admis qu'il existe un parallélisme entre *l'abaissement* de la fréquence C = 0, qui se manifeste en général sous l'influence de la conjugaison de cette liaison avec des liaisons C = C doubles, et l'augmentation de la polarité de la liaison carbonyle. [5] Nous avons déjà eu l'occasion d'indiquer [1] qu'il ne convenait nullement de considérer ce parallélisme comme général et qu'en fait il ne se manifestait que dans certains composés éthyléniques et benzéniques simples. En revanche il peut facilement faire défaut dans des composés moins usuels et en particulier dans les molécules aromatiques, benzénoïdes ou non benzénoïdes, disposant de *doubles liaisons conjuguées croisées.* Le cas des paraquinones apporte une nouvelle confirmation de cette remarque : ainsi, la polarité de la liaison C = 0, mesurée par exemple par la différence des charges entre l'oxygène et le carbone de cette fonction, croît continuellement lorsqu'on passe de la *para*-benzoquinone ($q_o - q_c = 0{,}678e$) à la pentacène 6,13 quinone ($q_o - q_c = 0{,}692e$) [3]. Or la fréquence de vibration de cette liaison croît parallèlement. De plus, le correctif que nous venons d'appliquer à la pentacène quinone dans le présent travail et qui rehausse la fréquence théorique de ce composé a pour effet d'accentuer aussi la polarité de sa liaison carbonyle ($q_o - q_c = 0{,}693e$).

En réalité, cette absence d'une relation continue entre la fréquence de vibration et la polarité de la liaison C = 0 ne saurait étonner puisque les équations fondamentales lient la fréquence de vibration seulement à l'indice d'une liaison et à son autopolarisabilité et que la polarité n'y apparaît pas. En fait, lorsque l'on traduit qualitativement la conjugaison des groupes C = 0 avec des liaisons C = C à l'aide des formules résonantes usuelles, qui sont celles indiquées ci-contre par *a* et *b*, l'abaissement de l'indice mobile de la liaison carbonyle paraît être invariablement associée à l'accroissement de la polarité de cette liaison.



Toutefois, dans cette représentation, on néglige totalement la contribution des formules du type *c* qui provoquent également l'abaissement de l'indice mobile de la liaison C = 0 mais sans accroître sa polarité. Or s'il est possible que la contribution des formules du type *b* et *c* évolue parallèlement dans certains groupes des molécules carbonylées conjuguées (et tel paraît être le cas des molécules éthyléniques et benzéniques simples) il n'est nullement nécessaire qu'il en soit toujours ainsi. De toute évidence, il n'en est pas ainsi dans certains composés moins simples, telles les paraquinones, et c'est cet état de choses qui est responsable de l'absence d'une relation régulière entre la polarité et la fréquence de vibration des liaisons carbonyles.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Berthier, B. Pullman et Mlle J. Pontis. — *J. de Chimie Phys.*, 1952, **49**, 365. (Mlle Pontis est le nom de jeune fille de Mme Baudet).

(2) M. L. Josien et J. Deschamps. — *J. de Chimie Physique*, 1955, **52**, 213.

(3) J. Deschamps, *Fréquences de valence* C = 0 *et propriétés chimiques des paraquinones. Leur interprétation par la méthodes des orbitales moléculaires L.C.A.O.* (Thèse de Doctorat es Sciences, Université de Bordeaux, 1956.

(4) On peut s'en rendre compte en remarquant, par exemple, que l'incrément d'énergie de résonance dû à la conjugaison d'une liaison double avec un noyau benzénique est supérieur à l'incrément d'énergie de résonance correspondant à l'interaction de deux noyaux benzéniques entre eux. Ces incréments ont par exemple les valeurs 0,42 β et 0,38 β respectivement dans le styrolène et le biphényle (voir A. Pullman et B. Pulmann, *Les théories électroniques de la Chimie organique* Masson Ed., Paris 1956, p. 226.)

(5) Voir p. ex. Y. K. Syrkin et M. Diatkina. *Structure of molecules and the chemical bond* Londres 1950.

N° 26. — SUR LA VARIATION ISOTHERME DU VOLUME D'UN POLYESTER RÉTICULÉ

par A. KOVACS

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.

(*Manuscrit reçu le* 5-12-56.)

SOMMAIRE

On décrit les expériences dilatométriques effectuées sur un polyester réticulé. Les observations faites complètent celles d'autres auteurs au sujet de la biréfringence d'un matériau analogue. L'ensemble des résultats suggère une structure moléculaire particulière pour des copolymères réticulés et permet d'évaluer la distribution des longueurs des unités structurales.

INTRODUCTION

Dans un article récent PERSOZ et BONNET (1) ont décrit, le comportement photoélastique d'un polyester (Laminac 4116) étiré. La biréfringence de ce corps change de signe à une température caractéristique qui dépend du temps d'application de la charge et du mode de polymérisation.

En étudiant la variation du volume spécifique, v, d'un polyester du même type (Résine Marco : SB 26 C), en fonction du temps t et de la température, T, nous avons aussi observé une inversion dans l'évolution isotherme de son volume. Ce corps a été obtenu par copolymérisation à froid d'un ester maléique (60 %) et de styrolène; la polymérisation a été terminée en maintenant l'échantillon à 80° C pendant 24 heures.

Résultats et discussion.

La méthode expérimentale et l'appareillage dilatométrique ont été publiés ailleurs (2). Nous ne décrirons ici que nos résultats et leur interprétation.

Si l'on maintient le polyester à diverses températures, on constate que son volume continue à varier pendant de longues périodes. Au-dessous de 75° C l'échantillon se contracte, au-dessus de 85° C il se dilate. Pour des températures situées entre 75 et 85° C son volume reste constant à la précision des mesures près ($< 0{,}005$ %) pendant plusieurs jours.

La figure 1 représente l'évolution isotherme du volume à diverses températures, T_1, après trempe,

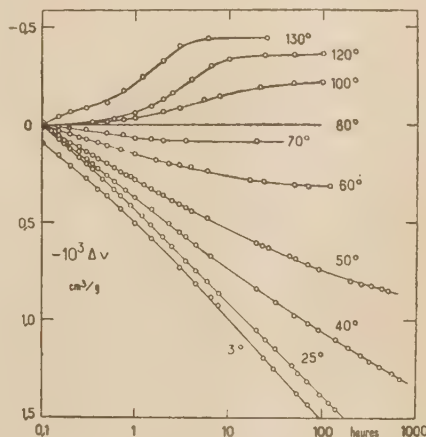


Fig. 1. — Contraction et dilatation isothermes après changement brusque de la température; $T_0 = 80°$ C.

ou réchauffement brusque de l'échantillon à partir de $T_0 = 80°$ C. L'origine commune (*) des isothermes correspond au volume de l'échantillon après 6 minutes à T_1, temps minimum nécessaire pour obtenir l'équilibre thermique. Ces volumes sont portés en fonction de T_1 sur la figure 2.

1° Aux basses températures ($3° \leqslant T_1 \leqslant 70°$C).

La pente des isothermes de contraction définie par $[\beta] = -dv/d(\log t)$ varie en fonction du temps. Pour des températures supérieures à 25° C cette pente décroît constamment à partir de sa valeur

(*) On a détaché l'isotherme de 3° C des autres pour donner plus de clarté à la figure.

maximum $[\beta]_m$. Par contre, pour les isothermes de 25° et de 3° C $[\beta]$ croît d'abord et il atteint sa valeur maximum $[\beta]_m$ après un certain temps, qui est d'autant plus long que T_1 est plus petit.

Le paramètre $[\beta]_m$, que nous appellerons « coefficient de contraction isotherme », croît lorsque la température T_1 de la trempe décroît. On atteint

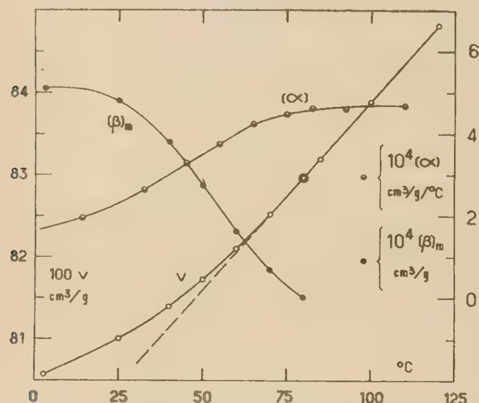


Fig. 2. — Variation du volume spécifique, v, en fonction de la température. Les volumes sont mesurés 6 mn après le changement de température; $T_0 = 80°$ C.

cependant l'équilibre du volume d'autant plus rapidement que T_1 est plus élevé.

Il faut souligner que ces expériences sont parfaitement reproductibles, que l'on opère avec le même échantillon ou avec des échantillons différents. L'isotherme de 50° C par exemple, a été tracée à partir de trois expériences successives. Ce corps est donc dans un état reproductible au voisinage de 80° C, à condition que sa température ne dépasse jamais cette dernière.

Rappelons que le phénomène de contraction isotherme s'observe avec tous les polymères amorphes à l'état vitreux [3]. Il caractérise la cinétique de réarrangement des chaînes *au-dessous* d'une certaine température T_g — température de transition vitreuse — pour laquelle le temps de relaxation des unités structurales les plus longues est du même ordre de grandeur que la durée des expériences. Il en résulte que la pente $[\beta]_m$ des isothermes est voisine de zéro à la température T_g. Lorsque la température T_1 de la trempe diminue à partir de T_g, $[\beta]_m$ croît d'abord et atteint rapidement sa valeur maximum, puis il décroît lentement. Dans le cas des homopolymères linéaires $[\beta]_m$ diminue sensiblement proportionnellement à la température absolue dans ce dernier domaine.

Pour ces mêmes corps, le coefficient de dilatation cubique $[\alpha] = dv/dT$ accuse aussi une brusque variation au voisinage immédiat de T_g. C'est la raison pour laquelle cette température est souvent considérée — à tort, nous semble-t-il — comme une température de transition du 2e ordre.

Le comportement du polyester étudié est nettement différent. En effet, $[\beta]_m$ croît dans un intervalle de température qui s'étend de 80° à 10° C, où il atteint sa valeur maximum. Dans ce même domaine de température $[\alpha]$ diminue progressivement de 4,6 à 1,8 cm³/g/° C (fig. 2). On peut expliquer ce large « étalement » de la région de transition en admettant que le polyester est un mélange de polymères dont les températures de transition T_g s'échelonnent entre 10° et 80° C. Un tel mélange peut être constitué par une large distribution des chaînes qui se différencient soit par leur longueur, soit par leur structure chimique.

La seconde hypothèse nous semble difficilement justifiable, du point de vue chimique, aussi nous limiterons-nous à la première pour expliquer nos résultats.

On sait, en effet, que la température de transition T_g d'un homopolymère est fonction de la masse moléculaire en nombre : M, c'est-à-dire de la longueur des chaînes qui le constituent [4, 5]. La région de transition est d'autant plus étendue que le matériau est plus polydisperse. La relation qui lie T_g à M est de la forme

$$\frac{1}{T_g(M)} = \frac{1}{T_g(\infty)} + \frac{K}{M} \qquad (1)$$

où $T_g(\infty)$ est la température de transition d'une chaîne infiniment longue, et K une constante de l'ordre de l'unité [4, 6]. Pour une même réduction de la masse moléculaire l'abaissement de T_g sera d'autant plus grand qu'il s'agit de masses plus petites.

Si l'on attribue l'étalement anormal de la région de transition du polyester à une large distribution des longueurs de ses éléments structuraux, cette distribution doit englober aussi des segments courts. Nous apporterons, dans la suite de cet article, quelques précisions sur ces unités structurales et leur distribution.

2° Aux températures élevées ($100° \leqslant T_1 \leqslant 130°$C).

La dilatation isotherme conduit à un volume limite qui est atteint d'autant plus rapidement que T_1 est plus grand. Cependant ces isothermes ne sont pas reproductibles, et en ramenant l'échantillon à 80° C on obtient un volume supérieur au volume initial. Cet excès de volume est du même ordre de grandeur que son accroissement isotherme observé à haute température. Cet excès diminue ensuite lentement, mais vraisemblablement il ne disparaît jamais complètement. Par contre les volumes maxi-

ma obtenus après deux réchauffements successifs à une température déterminée sont identiques.

Pour expliquer ces résultats on peut admettre que le réseau tridimensionnel, dont les nœuds sont constitués par des fortes liaisons de covalence, contient, par suite de la structure peu serrée de ses mailles, des chaînes linéaires qui sont attachées au réseau par une de leurs extrémités au plus : ce sont des chaînes latérales du réseau et des chaînes sans aucune liaison chimique avec ce dernier. Nous appellerons ces chaînes des « chaînes libres »; elles jouent le rôle d'un plastifiant.

L'existence d'une large distribution des longueurs des chaînes et la distinction que nous avons introduite entre réseau et chaînes libres vont nous permettre de donner une explication cohérente des propriétés du polyester dans les divers domaines de températures étudiés.

Au voisinage de 80° C. — Température de fin de polymérisation — le système formé par le réseau tridimensionnel et les chaînes libres est en équilibre stable. Le volume libre est compatible avec l'agitation thermique des divers éléments constituant le matériau, ce qui n'est plus le cas pour d'autres températures.

Ainsi *aux températures élevées* les chaînes libres tendent à occuper, par suite de l'agitation thermique de leurs extrémités non liées au réseau, un volume plus grand que les chaînons de même constitution incorporés dans le réseau. Un accroissement de température provoquera donc une extension de ce dernier : ce qui se manifeste par la dilatation isotherme observée. L'irréversibilité partielle de cette dilatation est due probablement à la rupture des nœuds les plus fragiles.

De même lors du refroidissement *aux basses températures* une fraction de chaînes libres et de chaînons du squelette perd sa mobilité. L'importance de cette fraction vitrifiée augmente évidemment lorsque la température de trempe T_1 diminue. Au-dessous de 10° C l'échantillon est entièrement vitrifié.

Après trempe les éléments figés ne sont pas dans leur configuration d'équilibre correspondant à T_1. Ils tendent vers celle-ci lentement et leur temps de relaxation est souvent très long. La contraction isotherme du volume est un indice de ce réarrangement moléculaire. Pendant cette période la fraction vitreuse maintient la fraction non figée du squelette dans un état dilaté.

La fonction de distribution.

Si l'on admet, comme nous l'avons fait, que l'étalement de la transition vitreuse du polyester est dû à une large distribution des longueurs des unités structurales, il est possible de calculer la forme de cette distribution grâce aux hypothèses simplificatrices suivantes :

a) Nous admettons que pour un polymère monodisperse la valeur du coefficient de dilatation cubique, $[\alpha] = \frac{dv}{dT}$, passe brusquement de $[\alpha_e]$ à $[\alpha_i]$ lorsque l'on atteint la température T_g. $[\alpha_e]$ caractérise le changement du volume d'équilibre (métastable) au-dessus de T_g, tandis que $[\alpha_i]$ est relatif au changement « instantané » du volume à l'état vitreux. Le rapport $[\alpha_e]/[\alpha_i]$ est généralement de l'ordre de 3.

b) Nous admettrons de même que le coefficient de contraction isotherme $[\beta]_m$ est nul au-dessus de T_g, qu'il prend la valeur $[\beta(T_g)]_m$ lorsque l'on passe par cette température, et qu'enfin il décroît proportionnellement à la température absolue pour $T \leqslant T_g$. On a donc dans ce dernier domaine, et en omettant les indices *m*

$$[\beta(T)] = [\beta_o]T \tag{2}$$

c) Les trois coefficients caractéristiques $[\alpha_e]$, $[\alpha_i]$ et $[\beta_o]$ varient généralement avec la masse moléculaire, surtout lorsqu'il s'agit des petites masses [4, 3, 6]. Cependant, en première approximation, et en l'absence de résultats expérimentaux suffisants, nous négligerons cette variation, et nous supposerons ces paramètres constants.

d) Il résulte de ce qui précède que l'on peut considérer le polyester dans l'intervalle de transition ($283° \leqslant T \leqslant 353°$ K) comme le mélange d'un liquide surfondu et d'un verre. D'après nos hypothèses chacun de ces deux constituants possède des coefficients de dilatation cubique et de contraction isotherme bien distincts. En admettant que les quantités $[\alpha]$ et $[\beta]_m$ mesurées dans l'intervalle de la transition sont des moyennes pondérales entre les constantes correspondant à l'état liquide et vitreux, nous pouvons exprimer ces paramètres en fonction de la fraction de masse non vitrifiée, que nous désignerons par $q(T)$.

On a évidemment pour

$$\left.\begin{array}{r} T \leqslant 283°K;\ q(T) = 0 \\ 283° \leqslant T \leqslant 353°K;\ 0 \leqslant q(T) \leqslant 1 \\ T \geqslant 353°K;\ q(T) = 1 \end{array}\right\} \tag{3}$$

Dans ces conditions le paramètre $[\alpha]$ s'exprime par la relation :

$$[\alpha] = q(T)[\alpha_e] + [1 - q(T)][\alpha_i] = [\alpha_i] + q(T)[\Delta\alpha] \tag{4}$$

en posant $[\Delta\alpha] = [\alpha_e] - [\alpha_i]$, soit dans notre cas : 2,8 cm³/g/° C.

Par contre, le paramètre $[\beta]_m$ n'est fonction que de la fraction vitreuse; on peut donc écrire en

omettant les indices m :

$$[\beta] = [1 - q(T)][\beta(T)] \tag{5}$$

Dans cette expression $[\beta(T)]$ est la valeur qu'aurait le coefficient de contraction isotherme si l'échantillon était entièrement vitrifié, $q(T) = 0$, à la température T; valeur que l'on peut calculer à partir de l'équation (2). La constante $[\beta_0]$ de cette relation peut être évaluée à partir des résultats expérimentaux dans un domaine de température où l'on a effectivement $q(T) = 0$, par exemple à 276° K. On obtient ainsi pour $[\beta_0]$: 1.85 10^{-6} cm³/g/° K.

Dès lors on a deux expressions indépendantes de $q(T)$; soit à partir de (4) :

$$q(T) = \frac{[\alpha] - [\alpha_l]}{[\Delta\alpha]} \tag{6}$$

ou encore à partir de (5) :

$$q(T) = \frac{[\beta_0]T - [\beta]}{[\beta_0]T} \tag{7}$$

La figure 3 montre les deux courbes de $q(T)$ ainsi obtenues. On voit que l'accord est remarquablement satisfaisant étant donné le nombre des hypothèses que nous avons été amené à formuler. De façon plus précise, les deux tangentes d'inflexions avec lesquelles ces courbes se confondent dans la majeure partie de leur étendue, ont des valeurs pratiquement égales. Aussi peut-on superposer ces deux courbes à l'aide d'une translation de l'ordre de (3 ± 1)° C, exception faite des deux extrémités, où la précision est faible.

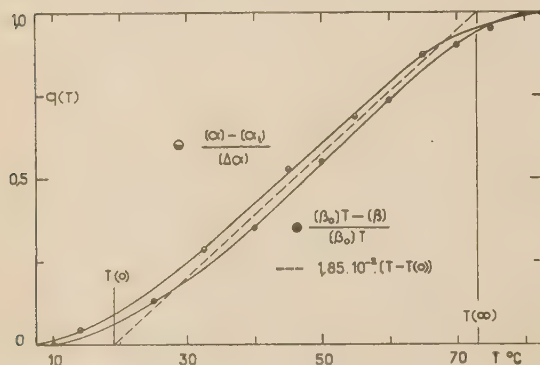


Fig. 3. — Variation de la fraction de masse non vitrifiée après trempe.

Il semble donc que le procédé que nous avons utilisé soit tout à fait justifiable, et susceptible de généralisations.

Il était tentant de passer de $q(T)$ à la distribution des longueurs des unités structurales. Si nous appelons $x(L)\, dL$ la fraction de masse du polymère dont la longueur est comprise entre L et L + dL, on peut écrire :

$$x(L) = \frac{d[q(T)]}{dL} = \frac{\partial[q(T)]}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial L} \tag{8}$$

On peut obtenir les valeurs de $\partial[q(T)]/\partial T$ par différentiation graphique des courbes de la figure 3. Etant donné le nombre de simplifications que nous avons introduites dans le calcul de $q(T)$, et le manque de précision sur les deux extrémités des courbes de la figure 3, nous admettrons que $\partial[q(T)]/\partial T$ est constant et a pour valeur celle de la moyenne des tangentes d'inflexion, soit 1.85 10^{-2}/° C. Cette façon d'opérer revient à simplifier la fonction $q(T)$ et à admettre qu'elle est dans l'intervalle de température $T(0) \leqslant T \leqslant T(\infty)$ un tronçon de droite qui a pour équation :

$$q(T) = 1.85\, 10^{-2}[T - T(0)] \tag{9}$$

En dehors de cet intervalle $q(T)$ est nul, si $T \leqslant T(0)$, ou égal à 1, si $T \geqslant T(\infty)$.

Les températures $T(0)$ et $T(\infty)$ qui limitent l'intervalle de transition réduit peuvent être déterminées à l'aide de la figure 3. Nous prendrons ainsi pour $T(0)$: 292° K, et pour $T(\infty)$: 346° K.

Enfin, la dérivée $\partial T/\partial L$, c'est-à-dire la variation de la température de transition en fonction de la longueur des unités structurales, peut être obtenue à partir de la relation (1) que nous écrirons sous la forme (*) :

$$\frac{1}{T_g(L)} \equiv \frac{1}{T} = \frac{1}{T(\infty)}\left(1 + \frac{\lambda}{L}\right) \tag{10}$$

où $T(\infty)$ est la limite supérieure du domaine de transition, soit d'après ce qui précède 346° K, et λ une longueur constante.

En dérivant (9) et (10) la relation (8) s'écrit

$$x(L) = 1.85\, 10^{-2} \frac{T(\infty)\, \lambda}{(\lambda + L)^2} \approx \frac{6{,}4\, \lambda}{(\lambda + L)^2} \tag{11}$$

La constante indéterminée λ est liée à la plus petite longueur des segments constituant le matériau, que nous appellerons L_0. On doit avoir, en effet :

$$\int_{L_0}^{\infty} x(L) dL = 6{,}4\, \lambda \int_{L_0}^{\infty} \frac{dL}{(\lambda + L)^2} = \frac{6{,}4\, \lambda}{\lambda + L_0} = 1 \tag{12}$$

D'où l'on déduit :

$$L_0 = 5{,}4\, \lambda \tag{13}$$

On arrive à ce même résultat, si dans la relation (10) on substitue à T la limite inférieure du domaine

(*) Nous admettons ici implicitement que la relation (1) s'applique indistinctement aux chaînes libres et aux chaînons du réseau, ce qui n'est qu'une première approximation.

de transition T(0) qui correspond à la longueur L_0.

En introduisant L_0 dans l'expression de $x(L)$, et en posant $L/L_0 = p$, on obtient finalement

$$x(p) \approx \frac{34,5}{L_0} \frac{1}{(1 + 5,4p)^2} ; \; p \geqslant 1 \qquad (14)$$

La figure 4 représente cette distribution en unités arbitraires. On voit, comme on devait s'y attendre, que le nombre des segments diminue lorsque leur longueur augmente. Cette conclusion n'est pas liée aux approximations que nous avons introduites au cours du calcul.

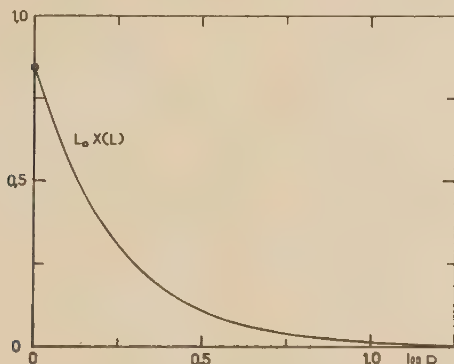


Fig. 4. — Distribution des longueurs des éléments structuraux en unités arbitraires.

La méthode développée conduit donc à un résultat intéressant, à savoir : la distribution des longueurs des unités structurales dans un polymère réticulé, difficile à atteindre par d'autres procédés. Il nous manque évidemment encore la valeur de L_0 que nous estimons, vu l'étendue de la région de transition, être de l'ordre de 12 à 20 Å, ce qui correspond à un segment de chaîne constitué par 10 à 16 atomes de carbone consécutifs. D'autres expériences nous permettront de préciser ce point.

CONCLUSIONS

Cette interprétation de nos résultats confirme et complète celle que proposent Persoz et Bonnet [1]. Nous avons admis, que le polyester est contitué par un squelette élastique tridimensionnel et par des chaînes libres de longueur variable qui jouent le rôle de plastifiant. Par suite de la polydispersité de ces chaînes et des chaînons du réseau, le passage de l'état liquide à l'état vitreux a lieu dans un large intervalle de température. Si l'on applique une contrainte à un tel matériau, elle sera supportée à haute température uniquement par le squelette, le plastifiant étant à l'état liquide. Aux basses températures, par contre, cette contrainte sera principalement supportée par la fraction vitrifiée du plastifiant et du réseau.

Le changement de signe de la biréfringence mécanique résulte, évidemment, du fait que le coefficient photoélastique du squelette à haute température est de signe contraire à celui de la fraction vitrifiée. Les auteurs cités [1] admettent la possibilité du changement de signe de la biréfringence du squelette lorsque l'on passe aux basses températures. Rien n'indique que cette possibilité soit exclue pour le plastifiant. L'inversion du signe de la biréfringence mécanique s'observe aussi, en effet, avec des homopolymères linéaires [7], le polystyrolène, ou le polymétacrylate de méthyle par exemple [8]. Il n'est donc nullement indispensable d'introduire une différence dans la nature chimique des deux constituants du polyester pour expliquer l'ensemble des résultats.

La majeure partie de l'anisotropie des segments moléculaires d'un polymère soumis à une contrainte mécanique est liée en définitive à leur mobilité interne. Aussi, nous semble-t-il, les phénomènes relatés s'expliquent par la relaxation plus ou moins rapide des unités structurales, c'est-à-dire par la transition vitreuse particulière du polyester étudié.

***

Je remercie vivement M. le Professeur H. Benoit pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, et pour ses encouragements et ses conseils pertinents qui m'ont permis d'entrevoir des aspects originaux du problème traité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. Persoz et J. Bonnet. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 157.
(2) A. Kovacs. — *Ind. Plast. Mod.*, 1955, 7, 30.
(3) A. Kovacs. — *Thèse*, Paris 1954.
(4) K. Ueberreiter et G. Kanig. — *Z. f. Naturf.*, 1951, **6A**, 551.
(5) T.G. Fox et P.J. Flory. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 580; *J. Pol. Sci.*, 1954, **14**, 315.
(6) T.G. Fox et S. Loshaek. — *J. Pol. Sci.*, 1955, **15**, 371.
(7) R.S. Stein, S. Krimm et A.V. Tobolsky. — *Textil Res. J.*, 1949, **18**, 8.
8) A. Winaver. — *C.R. Ac. Sci.*, 1954, **238**, 463.

N° 27. — LA DISSOCIATION DES DIACIDES ORGANIQUES A CHAINE LINÉAIRE LONGUE

par Marie-Louise DONDON

[*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Strasbourg.*]
(Professeur A. Kirrmann.)

(*Manuscrit reçu le* 3-12-56.)

SOMMAIRE

Les constantes de dissociation des diacides linéaires de C_4 à C_{12} puis C_{22} ont été déterminées dans les solvants eau-méthanol, eau-éthanol et eau-dioxane.

Les variations de ces constantes expérimentales avec la structure de l'acide ou la nature du solvant ont été comparées à celles que permettaient de prévoir diverses théories.

I. — INTRODUCTION

Soit K_1 la constante de dissociation de la première acidité, K_2 celle de la seconde acidité du diacide H — A — H (nous bornerons la discussion au cas des diacides carboxylés symétriques, seuls étudiés expérimentalement).

Un simple raisonnement statistique conduit à la relation :

$$K_1/K_2 = 4.$$

Or, expérimentalement, on trouve toujours pour le rapport K_1/K_2 une valeur supérieure à 4.

Bjerrum (1) (*) admet que la deuxième ionisation du diacide est gênée par la présence de la charge apparue sur le premier groupe COO^- ionisé. Le proton encore fixé à l'acide doit fournir, pour s'éloigner de cette charge, un travail électrique supplémentaire W :

$$W = -eV$$

e = charge élémentaire, $4{,}77.10^{-10}$ u.é.s.
V = potentiel créé par la charge négative située à la distance r du proton.

$$V = -\frac{e}{\varepsilon r}$$

ε = constante diélectrique du solvant.

d'où :

$$W = \frac{e^2}{\varepsilon r}$$

(*) La bibliographie sera jointe au mémoire suivant.

et pour une mole :

$$W = \frac{Ne^2}{\varepsilon r}$$

N = nombre d'Avogadro, $6{,}06.10^{23}$.

On a donc :

$$RT \log_e (K_1/4K_2) = \frac{Ne^2}{\varepsilon r}$$

ou encore :

$$\log_{10} (K_1/4K_2) = \frac{Ne^2}{2{,}3RT\varepsilon r} = \frac{e^2}{2{,}3kT\varepsilon r} \quad (1)$$

R = constante des gaz = $8{,}32.10^7$ cgs.
T = température absolue.
E = constante de Boltzmann = $1{,}37.10^{-16}$.

Dans l'eau à 25°, par exemple :

$$\log_{10} (K_1/4K_2) = 3{,}08/r \quad (r \text{ en angstroems}).$$

Eucken (2) applique la même théorie à un monoacide contenant un substituant polaire dans sa molécule. Le proton ionisable doit vaincre le potentiel V créé par un dipôle :

$$V = \frac{\mu \cos \theta}{\varepsilon r^2}.$$

μ = moment du dipôle
θ = angle formé par le dipôle et la droite joignant son centre au proton.

Comme précédemment, le proton doit fournir le travail électrique :

$$W = -eV = -\frac{e\mu \cos \theta}{\varepsilon r^2}.$$

On en déduit :

$$RT \log_e (K_s/K_0) = \frac{Ne\mu \cos \theta}{\varepsilon r^2}$$

K_s = constante de dissociation de l'acide contenant le dipôle.
K_0 = constante de l'acide non substitué.

d'où :

$$\log_{10} (K_s/K_0) = \frac{Ne\mu \cos \theta}{2{,}3RT\varepsilon r^2} = \frac{e\mu \cos \theta}{2{,}3kT\varepsilon r^2}.$$

On peut rapprocher des expressions ainsi obtenues une formule donnée par Mac INNES [3] constatant, après WEGSCHEIDER [4] et OSTWALD, l'effet d'un substituant sur le pK d'un acide. Cette formule s'écrit :

$$pK_s = pK_0 - \frac{s}{d}$$

pK_s = pK de l'acide substitué.
pK_0 = pK de l'acide non substitué.
s = coefficient constant pour un substituant donné.
$d = 1$ pour un acide substitué en α, 2 pour les substituants en β, etc.

Cette relation empirique, valable pour un solvant donné, est souvent très exactement vérifiée.

WYNNE-JONES [5], d'après des travaux de BJERRUM et LARSSON [6] ou de BRONSTED [7], exprime la variation de constante de dissociation d'un électrolyte passant d'un milieu à un autre par :

$$pK = \frac{e^2N}{2.2{,}3RT}(1/r^+ + 1/r^-)\Delta(1/\varepsilon).$$

Nous retrouvons une expression de ΔpK fonction linéaire de $1/\varepsilon$, si toutefois il est possible d'admettre que les rayons r^- et r^+ des ions positifs et négatifs restent sensiblement constants quand le solvant change.

Quel accord y a-t-il entre ces différentes formules et les résultats expérimentaux?

A partir des valeurs expérimentales de

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1$$

on peut calculer r, distance entre protons dans le diacide étudié. On constate que les distances ainsi obtenues sont assez vraisemblables pour les diacides longs si on admet leur chaîne étendue, beaucoup trop faibles pour les chaînes courtes (4 atomes de carbone ou moins) et les chaînes ramifiées.

BJERRUM avait fait un certain nombre d'hypothèses simplificatrices : molécules rigides, charges ponctuelles dans un milieu continu de constante diélectrique égale à celle du solvant, moments dipolaires négligeables. D'autres auteurs se sont efforcés de préciser mesures et procédés de calcul. INGOLD [8], en tenant compte de la transmission à travers la molécule (effet inductif) et de la saturation diélectrique améliore légèrement les résultats de BJERRUM; les valeurs de r calculées par INGOLD augmentent assez régulièrement de 1,29 Å par $-CH^2-$ (au lieu de 1,27 A, distance donnée par les rayons X dans les molécules cristallisées, soit un angle de 114° en solution au lieu de 109° dans les cristaux), ce qui semble indiquer la présence en solution de chaînes étendues. Pour les acides courts, les résultats ne sont pas encore satisfaisants.

J.G. KIRKWOOD et F.H. WESTHEIMER [9] apportent à la formule de BJERRUM une modification importante. Ils considèrent la molécule d'acide comme une cavité de faible constante diélectrique D_i dans le solvant de constante diélectrique macroscopique ε. Les lignes de force du champ créé par une charge vont passer, en partie au moins, à travers cette cavité. Il convient donc de remplacer dans les calculs la constante diélectrique du solvant par une constante diélectrique « effective », D_E, définie par :

$$\frac{1}{D_E} = \frac{f_1}{\varepsilon} + \frac{f_2}{D_i}$$

f_1 et f_2 sont des fonctions compliquées de la forme et des dimensions de la molécule données par les auteurs dans des tables pour les formes simples, sphères ou ellipsoïdes, auxquelles ils assimilent les molécules d'acides. D_i a la valeur arbitraire 2, voisine de la constante diélectrique des paraffines.

Les formules (1) ou (2) données par BJERRUM et EUCKEN deviennent alors :

(3) $$\log_{10}(K_1/4K_2) = \frac{e^2}{2{,}3kTrD_E}$$

(4) $$\log_{10}(K_s/K_0) = \frac{e\mu\cos\theta}{2{,}3kTr^2D_E}.$$

Il faut noter que D_E n'est pas une vraie constante diélectrique et peut dans certains cas prendre une valeur supérieure à la constante diélectrique du solvant. Cependant, pour des molécules réelles, dans l'eau, à 25° (ε = 78,5) D_E varie seulement entre :

15 et 80 pour les diacides [formule (3)]
3 et 10 pour les acides substitués [formule (4)].

KIRKWOOD et WESTHEIMER [9], puis WESTHEIMER et SHOOKHOFF [10] ont montré, en utilisant les pK mesurés par BJERRUM et INGOLD, que leur façon de calculer améliore sensiblement les distances calculées pour les acides assez courts. Pour les acides longs, les résultats restent voisins de ceux des premiers auteurs, et semblent conduire encore à l'hypothèse que les molécules d'acide restent allongées dans le solvant. Pour les acides très courts, de forme presque sphérique, le champ électrique passe presque uniquement à travers la molécule, la constante diélectrique effective reste sensiblement constante et égale à D_i, les ΔpK doivent donc peu varier quand on change de solvant. C'est ce que vérifie l'expérience [cf. GRUNWALD [11]], et ce que ne pouvaient laisser prévoir les formules plus simples de BJERRUM ou d'EUCKEN.

Les auteurs signalent eux-mêmes les approximations qu'ils ont dû faire : le choix de la valeur 2 pour D_i est arbitraire; les calculs de volume des molécules, d'après TRAUBE [12, 13], les emplacements choisis pour les charges ou les dipôles, restent impré-

cis ou arbitraires. Enfin, la plus sérieuse approximation est sans doute de négliger les variations de la constante diélectrique autour des ions. KIRKWOOD et WESTHEIMER négligent en apparence l'effet inductif. J.T. EDSALL (14) remarque qu'il revient sans doute au même de parler d'effet inductif ou de dire que la molécule transmet mieux les effets de champ électrique que le milieu extérieur. On devrait pouvoir séparer les deux faits, puisque l'induction, causée par des déplacements d'électrons, ne dépend pas de l'orientation des dipôles alors que l'effet de champ électrique dépend de cos θ. D'après EDSALL, la structure des acides n'est pas connue actuellement de manière assez précise pour que cette distinction soit possible.

Depuis la publication des articles de base de KIRKWOOD et WESTHEIMER, puis de WESTHEIMER et SHOOKHOFF, bien des auteurs ont discuté ou essayé de vérifier leur théorie.

SPEAKMAN mesure quelques ΔpK dans l'eau (15) puis dans deux solvants mixtes (16), eau-éthanol à 25 ou 50 %, eau-dioxane à 30 %, calcule les D_E d'après une formule voisine de celle de KIRKWOOD, mais un peu simplifiée, et peut en déduire des ΔpK calculés voisins des résultats expérimentaux. Il constate cependant que pour une même constante diélectrique les pK mesurés dans des solvants différents n'ont pas la même valeur : les pK et les ΔpK mesurés dans le solvant eau-dioxane sont inférieurs à ceux mesurés dans le solvant eau-alcool, comme si la constante diélectrique réelle du premier solvant était supérieure à celle de second. Les mesures sont trop peu nombreuses pour vérifier ou non la linéarité en $1/\varepsilon$.

WYNNE-JONES (17) discute l'utilité d'une théorie qu'il estime bien compliquée pour peu de résultats. Calculant sur les rares données connues, dues à EBERT (18) ou à SCHWARZENBACH (19), il montre que les résultats ne sont pas excellents, surtout, pense-t-il, parce que l'expression de ΔpK ne contient pas de terme tenant compte de l'interaction spécifique entre solvant et corps dissous.

KIRKWOOD et WESTHEIMER répondent (20) à ces critiques que les résultats connus de mesures dans des solvants autres que l'eau sont rares et concordent mal [MIZUTANI (21) et SCHWARZENBACH, loc. cit.], si bien qu'il est difficile de conclure. Ils pensent que leur théorie reste la meilleure approximation actuelle (1947), mais devra être précisée.

KILPATRICK et ELLIOTT (22, 23) ont étudié des acides benzoïques substitués dans divers solvants purs (eau et alcools) ou mixtes (eau-dioxane). Ils constatent que la loi en $1/\varepsilon$ de WYNNE-JONES est à peu près vérifiée pour des solvants purs de constante diélectrique supérieure à 24, mais ne l'est plus au-dessous de cette valeur ni en solvant mixte. Ils pensent que la théorie de KIRWOOD-WESTHEIMER ne s'applique peut-être pas dans ces derniers solvants et font donc des réserves tout en déclarant cette théorie la plus satisfaisante de celles publiées jusqu'alors.

Il ne semblait donc pas inutile d'essayer d'obtenir quelques résultats expérimentaux nouveaux, et de les confronter avec ces théories (*).

II. — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Pour avoir des résultats utilement comparables entre eux, il fallait envisager :

— l'étude d'une série d'acides dans chaque solvant, pour obtenir des indications sur l'influence de la distance entre protons sur le rapport K_1/K_2;

— l'emploi pour chaque acide d'une série de solvants, ou plutôt de deux séries au moins de solvants, puisque la question était déjà soulevée de résultats différents pour une même constante diélectrique dans deux solvants différents.

Les mesures ont donc porté :

sur les diacides linéaires de C_2 à C_{10}, puis C_{12}, et même quelques essais sur l'acide en C_{22},
dans les solvants :

eau-méthanol et eau-éthanol,
eau-dioxane.

1. — Procédés de calcul pour la détermination des pK.

Pour déterminer les pK des acides étudiés, j'ai suivi la méthode de SPEAKMAN (16) ou m'en suis largement inspirée.

Les pK sont déduits des courbes de titrage des solutions acides par une base forte.

Pour un diacide symétrique HAH, on a :

$$K_1 = \frac{\{H^+\}\{AH^-\}}{\{HAH\}} \tag{30}$$

et

$$K_2 = \frac{\{H^+\}\{A^=\}}{\{AH^-\}}. \tag{31}$$

Si les accolades représentent les activités des ions ou molécules et les crochets les concentrations, on

(*) J.C. KIRKWOOD, dans une communication personnelle, a conseillé à l'auteur d'accumuler mesures et calculs comme seul moyen de voir plus clair.

peut encore écrire :

(32) $$K_1 = \frac{\{H^+\}[AH^-]}{[HAH]} \frac{f_1}{f_0}$$

et

(33) $$K_2 = \frac{\{H^+\}[A^=]}{[AH^-]} \frac{f_2}{f_1}$$

où f_0, f_1 et f_2 sont respectivement les coefficients d'activité de HAH, AH^- et $A^=$. On peut supposer sans introduire dans les calculs une grande erreur f_0, coefficient d'activité d'une molécule neutre, égal à l'unité.

Soit a la concentration (en molg par litre) de l'acide. On a :

(34) $$a = [HAH] + [AH^-] + [A^=].$$

La neutralité de la solution exige :

(35) $$b + [H^+] = [HA^-] + 2[A^=] + [OH^-].$$

b = concentration de base forte ajoutée à la solution.
OH^- pour une solution dans l'eau ; dans un solvant anhydre RH il faudrait écrire R^-.

Pour une force ionique I suffisamment faible, il est possible d'évaluer f_1 et f_2 par la loi limite de Debye-Hückel sous l'une ou l'autre forme :

(36) $$\log f_i = -z_i^2 . A\sqrt{I}$$

ou

(37) $$\log f_i = \frac{-z_i^2 . A\sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}}$$

z_i = charge de l'ion.
A et β = constantes pour un solvant et une température donnés.

(38) $$A = \frac{e^3}{(\varepsilon k T)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1\,000}} = \frac{c^{te}}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

e = charge élémentaire.
k = constante de Boltzmann.
N = nombre d'Avogadro.

(39) $$\beta = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1\,000\, \varepsilon k T}} = \frac{c^{te}}{\sqrt{\varepsilon T}}$$

a_i = distance minimum d'approche des ions.

Cette dernière grandeur doit évidemment varier d'un solvant à l'autre et être plus grande dans un solvant anhydre que dans l'eau (Sarmousaki ([24])]. Il est pourtant permis de penser que l'ordre de grandeur de a_i varie peu [Mac Innes ([25])]. Les calculs ont été faits avec une valeur moyenne constante. a_i n'entre que dans un terme correctif et sa valeur exacte importe assez peu.

Pour valeur de la force ionique I, on peut prendre :

(40) $$I = b + [H^+] \quad \text{si } b < a$$

et

(41) $$I = 2b - a \quad \text{si } b > a.$$

Dans ce calcul, on confond $[H^+]$ et $\{H^+\}$.
On a :

(42) $$\log f_1 = -A\sqrt{I}$$

ou

(43) $$\log f_1 = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}}$$

et de même :

(44) $$\log f_2 = -4A\sqrt{I}$$

ou

(45) $$\log f_2 = \frac{-4A\sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}}$$

d'où enfin :

(46) $$\log (f_2/f_1) = -3A\sqrt{I}$$

ou

(47) $$\log (f_2/f_1) = \frac{-3A\sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}}$$

On peut écrire alors les pK correspondant à la première et à la seconde ionisation sous la forme suivante :

(48) $$pK_1 = pH - \log_{10} \frac{[AH^-]}{[HAH]} - \log_{10} f_1$$

et

(49) $$pK_2 = pH - \log_{10} \frac{[A^=]}{[AH^-]} - \log_{10} (f_2/f_1)$$

ce qui permet en principe de les déterminer facilement, soit par le calcul, soit graphiquement : on porte alors en abscisse le terme $\log_{10} ([AH^-]/[HAH])$ et en ordonnées $pH - \log_{10} f_1$, ceci pour quelques points de la courbe de titrage ; on obtient une droite de pente 1 dont l'intersection avec l'axe des ordonnées donne le pK_1 cherché. Le pK_2 est déduit d'une droite analogue représentant $pH - \log_{10}(f_2/f_1)$ en fonction de $\log_{10} ([A^=]/[AH^-])$.

Cette méthode est suffisante et rapide quand il est possible de faire un certain nombre d'approximations en évaluant les concentrations $[AH^-]$, $[A^=]$ et [HAH]. Si ce n'est pas le cas, la méthode de calcul utilisée est celle de Speakman, parfaitement rigoureuse, mais plus longue et très sensible aux moindres erreurs sur la mesure de $[H^+]$.

La précision des résultats reste limitée, nous le verrons plus loin, beaucoup plus par celle des mesures elles-mêmes que par le calcul. Il convient de noter ici que les pK déterminés par l'une ou l'autre des méthodes indiquées devraient être constants, quelle que soit la concentration a. En fait, lorsque des mesures ont été faites à plusieurs dilutions, les pK observés ne sont pas restés rigoureusement constants, surtout en solution riche en solvant

organique, mais les faibles variations de pK ne sont pas systématiques et doivent certainement être attribuées à l'imprécision des mesures, alors que les valeurs de

$$pK' = pH - \log_{10} \frac{A^-}{AH}$$

obtenues en négligeant le terme où interviennent les coefficients d'activité, varient notablement avec a.

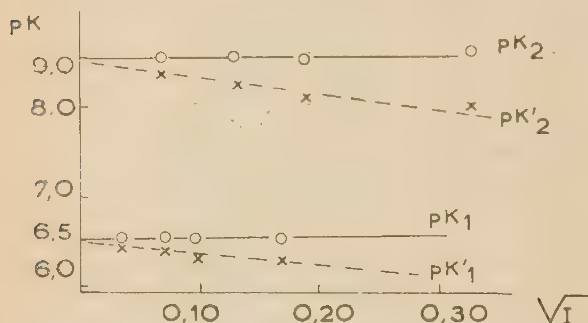


Fig. 1. — Acide succinique daus le méthanol pur.

Cette méthode de détermination des pK par extrapolation des valeurs de pK′ en fonction de $\sqrt{I}$ eût été plus sûre que l'application de la formule limite de DEBYE-HÜCKEL, car elle ne préjuge pas de la valeur numérique du coefficient de $\sqrt{I}$. Mais d'une part elle demandait une multiplication du nombre de mesures qui la rendait extrêmement lente, d'autre part, dans les exemples où j'ai pu comparer les deux méthodes, les pK obtenus étaient très voisins. Je me suis donc limitée le plus souvent à des mesures faites à une seule force ionique, la même pour tous les acides, et il y a toutes raisons de croire les résultats ainsi obtenus utilement comparables entre eux.

Le cas des acides les plus longs étudiés soulevait une autre difficulté : était-il encore possible d'appliquer les expressions (36) ou (37), établies pour un ion sphérique à charge double localisée au centre de l'ion, aux ions formés par les acides en C_8 ou C_{10} par exemple, deux fois ionisés, où les charges se trouvent à la fois assez loin du centre de l'ion et l'une de l'autre. La comparaison entre les dimensions maximum que peuvent prendre ces ions (en supposant la chaîne étendue) et les rayons R de l'atmosphère ionique dans les différents milieux utilisés montre que c'est seulement dans les cas limites les plus défavorables que ces grandeurs deviennent comparables. Ainsi, aux forces ioniques considérées, R varie de 50 Å dans l'eau à 20 Å dans le solvant à 80 % de dioxane, alors que les distances les plus grandes possibles entre charges sont de l'ordre de 11 Å pour l'acide en C_8, 16 Å pour l'acide en C_{12}. (Les valeurs de R figurent dans les tableaux I à III, page 293.)

Il semble donc que pour les acides et les milieux étudiés le procédé de calcul reste valable. Pour un acide beaucoup plus long, et en admettant que la chaîne reste étendue entre les deux charges, il conviendrait de calculer les coefficients d'activité comme si on avait à faire à deux ions monovalents, c'est-à-dire de prendre :

$$\log (f_2/f_1) = -A\sqrt{I}, \text{ avec } I = b.$$

2. — Détails expérimentaux.

Acides. — Les produits purs du commerce sont utilisés tels quels, leur pureté vérifiée par titrage. Si ce dernier n'est pas satisfaisant, l'acide est recristallisé jusqu'à point de fusion convenable et titrage indiquant une pureté à 99 % au moins.

J'ai pu y ajouter certains acides non commerciaux. L'acide en C_{22} m'a été confié par M. DUPONT et provient des acides du liège étudiés par M. COHEN (thèse, Paris 1955). L'acide en C_7 vient de la collection du laboratoire de chimie de l'Ecole normale supérieure.

Bases. — Dans les solvants eau-alcools, on a utilisé l'alcoolate de sodium, préparé en dissolvant du sodium (lavé à l'alcool) dans l'alcool et ajustant la concentration de cette base et la proportion de solvant organique.

Dans le solvant eau-dioxane, des solutions de soude ont été préparées dans trois solvants différents : eau et mélanges à 50 et 80 % de dioxane.

Solvants. — L'eau distillée est redistillée sur permanganate de potassium et soude. Elle est acceptée quand sa conductibilité est inférieure à 2.10^{-6} mhos/cm.

Les alcools sont redistillés sur sodium peu avant l'emploi.

Le dioxane m'a été fourni pur (redistillé sur sodium à l'abri de l'air) grâce à l'obligeance de Mme KLEINE, du laboratoire de Chimie Organique.

Les mélanges de solvants utilisés étaient les suivants :

Eau-méthanol et eau-éthanol : mélanges à 0, 20, 50, 80 et 100 % ;

Eau-dioxane : mélanges à 0, 10, 20, 40, 50, 60 et 80 % de solvant organique.

Les constantes diélectriques à 20°, température des mesures, de ces mélanges de solvants, ont été déduites des mesures d'AKERLOFF [26]. J'ai moi-même mesuré ces constantes lorsqu'elles étaient inférieures à 45 (l'appareillage dont je disposais ne me permettant pas d'aller au delà). Ces mesures et les

résultats obtenus d'après AKERLOFF coïncident parfaitement.

A partir de ces constantes diélectriques, ont été calculées les constantes A et β de la loi limite de DEBYE-HÜCKEL pour la température de 20° et les solvants utilisés. Les tableaux suivants donnent ces valeurs, ainsi que celles de βa_i pour a_i arbitrairement choisi égal à 5 Å, et celles des rayons R de l'atmosphère ionique pour les forces ioniques utilisées (I_1 correspondant à pK_1, $\sqrt{I_1} = 3{,}5.10^{-2}$, et I_2 à pK_2, $\sqrt{I_2} = 7.10^{-2}$).

TABLEAU I

Eau-méthanol.

Volume % alcool	ε	100/ε	A	β	βa_i	R en Å pour	
						I_1	I_2
0	80,4	1,245	0,502	0,33	1,7	87	44
20	72,3	1,38	0,588	0,35	1,7	82	41
50	59,0	1,69	0,798	0,38	1,9	75	38
80	43,5	2,30	1,26	0,45	2,2	64	32
100	32,4	3,09	1,97	0,53	2,6	55	27

TABLEAU II

Eau-éthanol.

Volume % alcool	ε	100/ε	A	β	βa_i	R en Å pour	
						I_1	I_2
0	80,4	1,245	0,502	0,33	1,7	87	44
20	70,5	1,42	0,611	0,35	1,8	82	41
50	54,0	1,85	0,911	0,40	2,0	71	35
80	36,0	2,78	1,67	0,49	2,4	58	29
100	25,0	4,00	2,89	0,59	2,9	49	24

TABLEAU III

Eau-dioxane.

Volume % dioxane	ε	100/ε	A	β	βa_i	R en Å pour	
						I_1	I_2
0	80,4	1,245	0,502	0,33	1,7	87	44
10	71,0	1,14	0,60	0,35	1,75	82	41
20	62,0	1,62	0,73	0,37	1,9	76	38
40	44,0	2,28	1,24	0,44	2,2	65	33
50	34,5	2,90	1,76	0,50	2,5	57	29
60	26,5	3,80	2,64	0,57	2,8	50	25
80	12,0	8,40	8,67	0,85	4,2	34	17

Les solutions d'acides sont toujours préparées, autant que la solubilité le permet, à la concentration de $12{,}5.10^{-3}$ M dans l'eau ou un solvant organique. Au moment du titrage, 10 cm³ de cette solution sont dilués à 50 cm³ avec le ou les solvants convenables, la concentration est ainsi ramenée à : $a = 2{,}5.10^{-3}$ M (soit $5{,}00.10^{-3}$ N pour les diacides).

La solution de base, 0,25 N, est versée à l'aide d'une burette de 2 cm³ graduée en 1/100 de cm³. On utilise 1 cm³ de solution pour neutraliser les 50 cm³ de solution acide. Il n'est pas tenu compte de la variation de volume au cours du titrage.

Titrages. — Les titrages sont effectués à 20°, température de la pièce, maintenue constante au degré près. La solution est agitée par un agitateur magnétique. Aucune précaution n'est prise pour préserver la solution de l'air.

Le pH est suivi au cours du titrage à l'aide d'un pH mètre Jouan à lecture directe avec électrodes de verre et au calomel saturé. Le tarage de l'appareil est fait avec les tampons indiqués par BATES [27], en particulier la solution de phtalate acide de potassium (pH = 4,00) et celle de phosphates monopotassique et disodique (pH = 6,88).

On peut s'interroger sur la valeur de l'électrode de verre comme indicatrice de pH dans les milieux mixtes ou non aqueux.

Depuis longtemps il est reconnu que les dosages faits à l'aide de cette électrode sont parfaitement corrects en tous solvants; certains auteurs [EVANS R.N. et DAVENPORT [28] par exemple] estiment pourtant nécessaire d'ajouter une petite quantité d'eau dans le solvant anhydre, le butanol par exemple. DOLE [29] indiquait une erreur assez notable quand la proportion d'eau dans le solvant organique diminue :

$$E = (RT/F) \log_e a_{H_2O}$$

a_{H_2O} représentant ici l'activité de l'eau dans la solution.

Par la suite, de nombreux auteurs [GEMANT [30], WYNNE-JONES [31], IZMAILOV [32], NAGASAWA [33] et surtout SPEAKMAN [34]] ont étudié les potentiels fournis par l'électrode de verre et conclu à un écart expérimental très faible entre les pH ainsi déterminés et ceux obtenus par d'autres méthodes, même si la solution étudiée contient une forte proportion de solvant organique (jusqu'à 50 % de dioxane). D'après mes propres résultats, il apparaît que les mesures de pH faites dans les alcools purs ou en solution eau-dioxane contenant plus de 50 % de dioxane ne sont plus reproductibles avec beaucoup de précision, au moins dans les conditions expérimentales réalisées. C'est cette reproductibilité qui limite en fait la précision réelle des déterminations.

Le pH mètre utilisé est gradué en 1/10 d'unité de pH. Il est possible d'évaluer des fractions de division, je l'ai fait couramment pour tracer les courbes de titrage et calculer les pK, mais, dans les meilleures conditions, les résultats sont rarement

reproductibles à mieux qu'une division près, au moins en dehors de l'eau pure.

Dans les milieux riches en alcool ou en dioxane, les indications du pH mètre ne sont pas absolument stables quand les mesures se prolongent. L'électrode de verre, replacée, après un dosage, dans la solution tampon aqueuse, demande un certain temps pour donner à nouveau des indications correctes. Il y a donc sur la valeur vraie du pH une certaine incertitude pouvant atteindre 0,2 ou 0,3 unité de pH. Il m'a semblé préférable, conformément aux indications de Wynne-Jones [31], de faire les titrages rapidement pour limiter cette erreur.

Les mesures dans les alcools purs ont toujours été difficiles, sans doute surtout à cause de la conductibilité trop faible des solutions. Les débuts de titrage, où les ions sont très peu nombreux, sont particulièrement pénibles : l'aiguille du pH mètre vibre, et le pH est très mal défini.

Les ΔpK doivent cependant inspirer plus de confiance que les pK eux-mêmes, jusqu'aux plus fortes concentrations en solvant organique.

III. — RÉSULTATS [35]

1. — Courbes de titrage.

L'évolution de ces courbes avec les acides ou les solvants est celle attendue.

Les pK apparents, lus sur les courbes, s'élèvent avec la proportion de solvant organique. L'augmentation est plus forte pour le pK_2. Il en résulte, pour l'acide succinique par exemple, l'apparition d'un point d'inflexion visible correspondant à la neutralisation de la première fonction. On retrouve ainsi un phénomène déjà connu et présentant un intérêt pratique en chimie analytique : un milieu peu ionisant permet de séparer par titrage deux acides qui se confondent dans l'eau.

Dans le cas du dioxane, cet effet est perceptible dès la teneur de 40 %, mais disparaît à 80 %. Cette anomalie n'est qu'apparente : le pK_2 des acides dans ce solvant reste élevé, puisqu'il convient d'ajouter à la valeur du pH lue sur la courbe un terme correctif ($3\ A\ \sqrt{I}$) assez important pour rétablir un grand ΔpK.

Pour les diacides longs, diacides linéaires dont la chaîne comporte au moins cinq atomes de carbone, le rapport K_1/K_2 reste modéré : les courbes de titrage ne présentent aucune inflexion, quel que soit le solvant.

La solubilité des acides diminue quand la chaîne s'allonge, dans l'eau d'abord, puis dans les solvants riches en eau. L'acide en C_{12} n'a été étudié ni dans l'eau ni dans les solutions à 20 % de méthanol ou 10 % de dioxane.

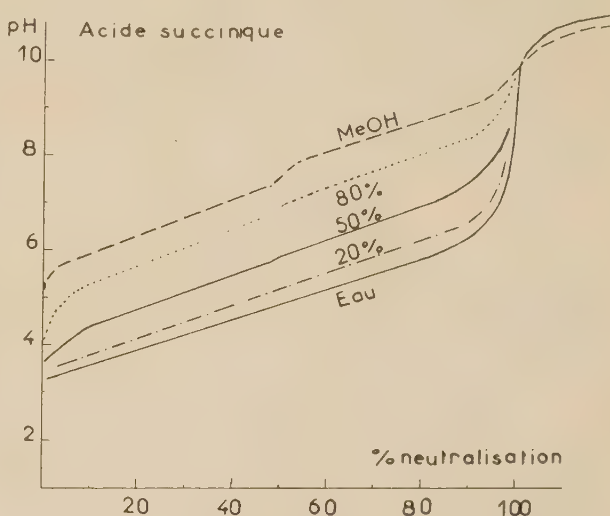


Fig. 2. — Courbes de titrage de l'acide succinique dans le solvant eau-méthanol.

Pour l'acide en C_{22}, quelques mesures ont été faites, en solution très diluée, dans l'éthanol à

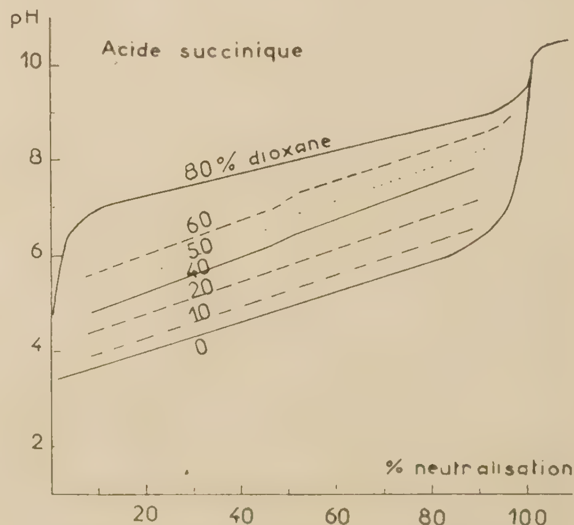


Fig. 3. — Courbes de titrage de l'acide succinique dans le solvant eau-dioxane.

50 et 80 %, le méthanol à 80 %, le dioxane de 50 à 80 %.

2. — Valeurs des pK_1, pK_2 et $pK = pK_2 - pK_1$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.

JONES et SOPER ([37]) ou SPEAKMAN (loc. cit.). Ces différents résultats sont, dans l'ensemble assez concordants. On constate cependant des divergences de détail nombreuses.

TABLEAU IV

pK_1, pK_2 et (pK_2 — pK_1), *diacides en* C_n.

Solvant	$n = 4$	5	6	7	8	9	10	12	22
pK_1									
Eau	4,14	4,30	4,42	—	4,52	4,55	4,6	—	—
Me 20 %	4,30	4,50	4,60	4,70	4,85	4,82	4,9	—	—
Et —	4,46	4,58	4,80	4,72	4,90	4,87	4,93	5,0	—
Me 50 %	5,0	5,20	5,50	5,55	5,58	5,50	5,67	5,67	—
Et —	5,35	5,40	5,60	5,67	5,70	6,02	6,02	6,05	5,6
Me 80 %	5,89	6,29	6,35	6,60	6,50	6,54	6,60	6,8	6,5
Et —	6,41	6,81	6,94	6,80	6,95	7,05	6,95	7,15	7,0
Me 100 %	6,57	—	6,8	7,10	7,25	7,10	7,8	7,72	—
Et —	7,10	—	—	7,82	7,8	7,9	7,8	8,1	—
Diox 10 %	4,45	—	—	—	—	4,69	4,78	—	—
— 20 %	4,92	4,93	4,92	—	4,97	5,02	5,27	5,2	—
— 40 %	5,52	5,75	5,85	—	6,04	6,15	6,23	6,36	—
— 50 %	5,90	6,27	6,40	—	6,76	6,74	6,80	6,96	6,8
— 60 %	6,36	6,82	7,06	—	7,27	7,45	7,46	(8,02)	9,2
— 80 %	7,7	—	8,5	—	—	8,9	8,9	8,8	9,2
pK_2									
Eau	5,67	5,65	5,41	—	5,5	5,5	5,6	—	—
Me 20 %	6,02	6,0	6,20	6,21	6,20	6,10	6,13	—	—
Et —	6,16	6,05	6,25	6,22	6,25	6,20	6,27	6,3	—
Me 50 %	6,85	6,75	7,10	7,20	7,00	6,85	7,07	7,0	—
Et —	7,17	7,10	7,17	7,27	7,15	7,35	7,35	7,2	—
Me 80 %	8,04	7,94	8,15	8,32	8,04	7,92	7,95	8,05	8,0
Et —	8,68	8,54	8,50	8,50	8,55	8,58	0,40	8,55	8,8
Me 100 %	8,96	—	8,5	9,0	8,6	8,5	8,8	9,1	—
Et —	—	—	—	9,65	9,0	9,2	9,0	9,5	—
Diox 10 %	6,12	—	—	—	—	6,07	6,14	—	—
— 20 %	6,62	6,35	6,46	—	6,4	6,4	6,6	6,5	—
— 40 %	7,47	7,20	7,40	—	7,48	7,48	7,57	7,68	—
— 50 %	7,92	7,85	8,04	—	8,12	8,13	8,20	8,32	8,25
— 60 %	8,57	8,45	8,52	—	8,63	8,91	8,90	(9,4)	8,9
— 80 %	10,0	—	10,7	—	—	10,7	10,5	11,0	10,7
($pK_2 - pK_1$)									
Eau	1,53	1,35	0,99	—	1,00	0,95	1,00	—	—
Me 20 %	1,72	1,5	1,6	1,5	1,35	1,28	1,31	—	—
Et —	1,70	1,47	1,45	1,50	1,35	1,33	1,34	1,3	—
Me 50 %	1,85	1,55	1,60	1,62	1,42	1,35	1,40	1,33	—
Et —	1,81	1,70	1,57	1,57	1,45	1,33	1,35	1,30	1,6
Me 80 %	2,15	1,64	1,8	1,68	1,54	1,38	1,35	1,25	1,5
Et —	2,27	1,73	1,57	1,64	1,60	1,45	1,45	1,40	1,8
Me 100 %	2,39	—	1,7	1,8	1,35	1,4	1,0	1,4	—
Et —	2,45	—	—	1,75	1,2	1,4	1,5	1,4	—
Diox 10 %	1,65	—	—	—	—	1,38	1,36	—	—
— 20 %	1,70	1,42	1,54	—	1,43	1,38	1,36	1,3	—
— 40 %	1,95	1,45	1,55	—	1,44	1,33	1,34	1,3	—
— 50 %	2,02	1,58	1,64	—	1,36	1,40	1,40	1,36	1,45
— 60 %	2,21	1,63	1,46	—	1,36	1,46	1,44	1,35	1,50
— 80 %	2,3	—	2,20	—	—	1,80	1,65	2,3	1,5

Les principaux résultats discutés ou utilisés dans les études déjà citées sont rappelés (tableaux V et VI) pour comparaison. Les mesures faites dans l'eau sont assez nombreuses; elles sont dues principalement à BJERRUM ([1]), puis GANE et INGOLD ([8]). Quelques acides ont été étudiés par JEFFERY et VOGEL ([36]) qui indiquent seulement les pK_1, par

Mes propres résultats sont très proches des valeurs antérieures. Cependant, pour les acides en C_4 et C_5, mes ΔpK sont nettement plus élevés.

Les mesures systématiques dans des solvants autres que l'eau sont rares. MIZUTANI ([21]) et SCHWARZENBACH ([19]) ont déterminé des pK dans les mélanges eau-alcool; chacune de ces deux séries de mesures

a une apparence très logique, mais elles concordent mal entre elles. Si je compare ces résultats aux miens, les pK_1 déduits de mes titrages sont le plus souvent voisins de ceux de SCHWARZENBACH, mais les pK_2 sont assez différents, les valeurs de MIZUTANI étant les plus faibles, puis celles de SCHWARZENBACH, et les miennes les plus fortes.

Citons encore une série de mesures dans le métha-

TABLEAU V

pK_1, pK_2 *et* ΔpK, *divers auteurs.*

Réf.	t°	Solv.	$n=4$	5	6	7	8	9	10	12	14
		pK_1									
(1)		Eau	4,20	4,32	—	4,69	4,52	4,60	4,62		
(8)	25°	—	4,20	4,35	4,42	4,49	4,52	4,55			
(36)	—	—	4,18	4,34	4,43	4,52	4,52	—			
(37)	—	—	4,16	4,34	4,43						
(15)	20°	—	4,22	4,39	4,43						
(16)	—	Et 25 %	4,65		4,93						
—	—	— 50 %	5,48		5,83						
—	—	diox 30 %	5,19		5,45						
(38)	25°	Me 20 %	4,59	4,72	4,87	4,92	—	5,00	5,04	5,07	5,10
(39)	—	acét. 10 %	4,35	—	4,62	—	—	4,74	4,80		
		pK_2									
(1)		Eau	5,62	5,50	—	5,36	5,55	5,56	5,60		
(8)	25°	—	5,48	4,52	5,41	5,42	5,40	5,41			
(36)						(pK_1 seuls donnés)					
(37)	—	—	5,61	5,41	5,41						
(15)	20°	—	5,67	5,50	5,42						
(16)	—	Et 25 %	6,19	—	6,00						
—	—	— 50 %	7,24		6,98						
—	—	diox 30 %	6,84		6,55						
(38)	25°	Me 20 %	6,10	5,84	5,85	5,85	—	5,91	5,94	5,93	5,91
(39)						(pK_1 seuls donnés)					
		ΔpK									
(1)		Eau	1,42	1,18	—	0,87	1,03	0,96	1,02		
(8)	25°	—	1,28	1,08	0,99	0,94	0,88	0,86			
(37)	—	—	1,45	1,07	0,98						
(15)	20°	—	1,45	1,11	0,99						
(16)	—	Et 25 %	1,54		1,07						
—	—	— 50 %	1,76		1,15						
—	—	diox 30 %	1,65		1,10						
(38)	25°	Me 20 %	1,51	1,12	0,98	0,93	—	0,91	0,90	0,86	0,81

Dans les tableaux, Me représente le méthanol, Et l'éthanol, diox le dioxane et acét. l'acétone.

TABLEAU VI

pK_1, pK_2 *et* ΔpK, *données de* MIZUTANI *et* SCHWARZENBACH, t *environ* 20°.

Réf.	Solv.	pK_1			pK_2			ΔpK		
		$n=4$	5	8	$n=4$	5	8	$n=4$	5	8
(21)	Eau	4,09	4,16		5,43	5,27		1,34	1,11	
(19)	—	4,24	4,36	4,53	5,79	5,50	5,57	1,55	1,14	1,03
(21)	Me 20 %	4,33			5,71			1,38		
(21)	Et 20 %	4,35	4,44		5,72	5,58		1,37	1,14	
(19)	—	4,46	4,62	4,82	6,03	5,83	5,92	1,57	1,21	1,10
(21)	Me 40 %	4,73			6,17			1,44		
(21)	Et 40 %	4,82	4,96		6,25	6,13		1,43	1,17	
(19)	—	4,90	5,13	5,37	6,67	6,41	6,58	1,77	1,28	1,21
(21)	Me 60 %	5,20			6,70			1,50		
(21)	Et 60 %	5,36	5,56		6,86	6,73		1,50	1,17	
(19)	—	5,53	5,83	6,15	7,45	7,17	7,35	1,88	1,34	1,20
(21)	Me 80 %	5,77			7,39			1,62		
(21)	Et 80 %	6,02	6,36		7,64	7,51		1,62	1,15	
(19)	—	6,18	6,58	6,90	8,50	8,21	8,20	2,32	1,63	1,30
(21)	Me 90 %	6,09			7,76			1,67		
(21)	Et 90 %	6,36								

nol à 20 % sur des acides de C_4 à C_{14} due à PEEK (38), quelques pK_1 de diacides mesurés dans le mélange eau-acétone à 10 % d'acétone par BARDINET (39), enfin quelques déterminations par GRUNWALD (11) ou HARNED et ses collaborateurs (40) de pK de monoacides dans les mélanges eau-alcool ou eau-dioxane. J'ai fait moi-même, pour vérifier mes procédés de mesures, quelques déterminations de pK sur l'acide acétique dans l'eau-dioxane : elles sont en parfait accord avec ces résultats.

3. — Ionisation et constante diélectrique.

Pour vérifier la validité des expressions proposées par les différents auteurs cités, il convient de représenter les pK et les ΔpK en fonction de $1/\varepsilon$, inverse de la constante diélectrique du solvant.

Aucune de ces courbes n'est vraiment linéaire. Les courbes $\Delta pK = f(1/\varepsilon)$ sont des courbes régulières, d'abord nettement croissantes, puis sensiblement horizontales quand $1/\varepsilon$ croît; parfois il semble même qu'on puisse noter un maximum, mais les mesures de pK à très faibles constantes diélectriques sont assez imprécises pour empêcher de conclure. Les points expérimentaux correspondant aux deux alcools se placent sur la même courbe, sans que rien permette de distinguer éthanol ou méthanol; par contre, les points correspondant aux mélanges eau-dioxane définissent une autre courbe constamment au-dessous de la précédente pour une même valeur de la constante diélectrique du solvant. Il est le plus souvent possible de confondre avec une droite le début des courbes dans les mélanges eau-alcool, mais il n'en est pas de même dans le solvant eau-dioxane où la courbure initiale est plus accentuée. En outre, le domaine de constantes diélectriques exploré est plus grand dans ce dernier solvant, et l'allure générale de la courbe est mieux visible. On voit que toute extrapolation pour $1/\varepsilon = 0$ est impossible.

La valeur calculée de r, distance entre protons, est dans l'eau plus faible que celles des configurations moléculaires possibles. Elle augmente par addition de solvant organique. Avec le dioxane, elle atteint des valeurs plausibles. Dans le cas des alcools, elle commence par diminuer pour monter ensuite et reste, même dans l'alcool pur, en dessous des dimensions plausibles. Ce résultat est conforme, qualitativement, à ceux de KIRKWOOD et WESTHEIMER, une constante diélectrique locale s'abaissant plus vite que la constante diélectrique macroscopique du solvant augmenterait la valeur calculée de r, mais la théorie de ces auteurs ne permet pas d'interpréter les ΔpK différents pour une même constante diélectrique globale.

Les courbes pK en fonction de $1/\varepsilon$ ont la même allure que les courbes ΔpK. On trouve ici comme là une courbure diminuant quand $1/\varepsilon$ augmente, et les courbes correspondant aux mélanges eau-dioxane sont toujours, à constante diélectirque égale, placées au-dessous de celles correspondant aux mélanges eau-alcools.

Notons une publication récente de RUMPF (41) étudiant des pK d'anilines dans les mélanges eau-alcool et eau-dioxane. L'auteur y fait les mêmes constatations : courbes non linéaires, ionisation moins facile dans l'eau-alcool que dans l'eau-dioxane à même constante diélectrique globale, et se défend de toute interprétation.

Des essais d'autres représentations ne se sont pas montrés plus concluants :

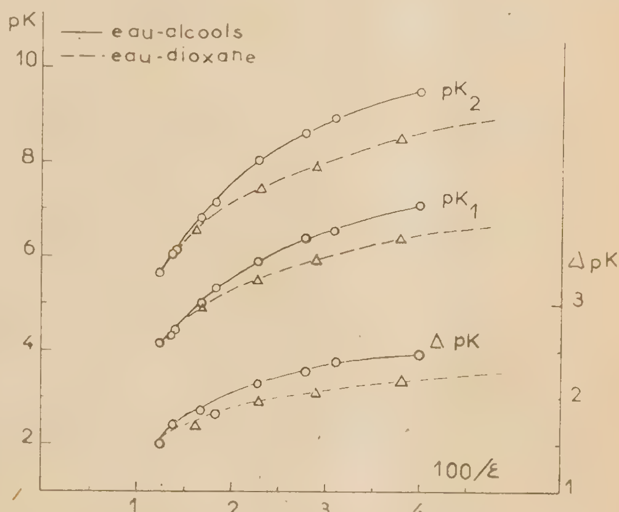


Fig. 4. — pK et ΔpK de l'acidesuccinique.

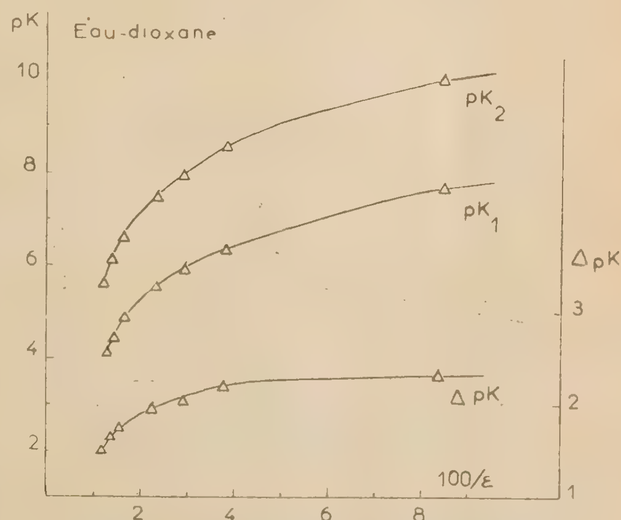


Fig. 5. — pK et ΔpK de l'acide succinique dans le solvant eau-dioxane.

Les courbes de pK ou ΔpK en fonction de N, fraction moléculaire de solvant organique dans les solutions, ne sont pas linéaires, malgré les résultats de Harned [40] étudiant quelques acides dans l'eau-dioxane.

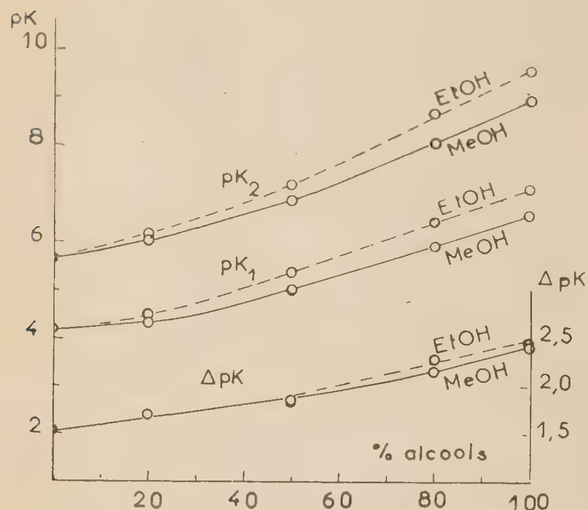


Fig. 6. — pK et ΔpK de l'acide succinique en fonction du pourcentage d'alcool.

Les courbes en fonction de ε ne mènent à rien. Celles en fonction du pourcentage en volume de

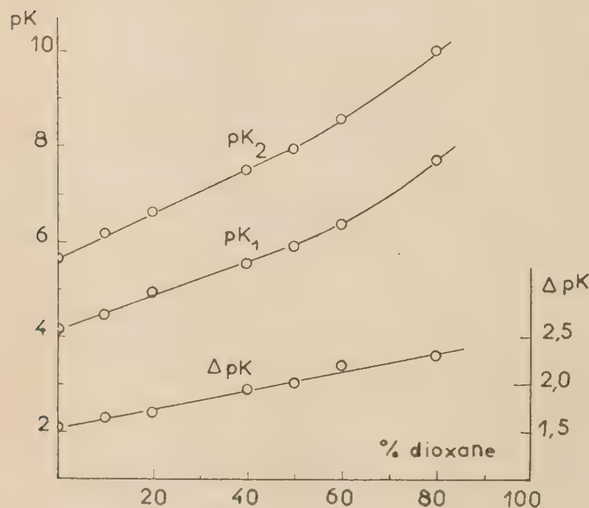


Fig. 7. — pK et ΔpK de l'acide succinique en fonction du pourcentage de dioxane.

solvant organique se montrent plus régulières, assez souvent d'allure linéaire, mais ne conduisent à aucune interprétation simple.

4. — Ionisation et longueur de chaîne dans un solvant donné.

Il est commode d'utiliser la représentation de Mac Innes sous la forme :

$$pK = f[1/(n-1)]$$

où n est le nombre de carbones de la chaîne du diacide.

En tout solvant, les résultats sont les suivants :

Les pK_1 se placent sensiblement sur une droite nettement ascendante vers les grandes valeurs de n, ceci de C_4 à C_{12} (ou C_{14} si on considère les résultats de Peek). Les mesures sur l'acide en C_{22}, tout imprécises qu'elles soient, indiquent un pK_1 toujours placé en dessous de la droite définie par les autres acides. Il est possible pourtant qu'à partir d'un certain nombre de carbones dans la chaîne on ne puisse plus établir de rapport simple entre ce nombre et la distance des deux protons dans la molécule d'acide, cette dernière étant obligatoirement plus ou moins pelotonnée. Le pK_1 de l'acide en C_{22} est voisin de celui des acides en C_8 ou C_9, il faudrait d'autres exemples d'acides très longs pour pouvoir affirmer que cette coïncidence n'est pas accidentelle.

Les pK_2 varient très peu avec n. L'imprécision des mesures et la faible amplitude des variations possibles rendent difficile une conclusion formelle. Il semble pourtant d'après les résultats dans l'eau de divers auteurs et d'après mes résultats dans mélanges eau-alcools que pK_2 reste à peu près constant dans chaque solvant pour cette série d'acides.

Dans les solvants eau-dioxane, au contraire, peut-être faut-il envisager une légère élévation des pK_2 quand la chaîne s'allonge.

Les droites $pK = f[1/(n-1)]$ coupent l'axe des pK (pour $n = \infty$) en définissant deux valeurs pK^0_1 et pK^0_2 qu'on peut considérer comme les pK_1 et pK_2 d'un acide dans lequel les deux groupes COOH seraient à distance infinie l'un de l'autre. A cet acide hypothétique s'appliquerait sans doute possible la remarque de la page 292; il conviendrait de calculer pK_2 comme si on avait à faire à un ion deux fois monovalent, c'est-à-dire de prendre log $(f_2/f_1) = -A\sqrt{I}$ au lieu de $-3\,A\sqrt{I}$, et $I = b$ au lieu de b-a. En faisant ce calcul, on arrive à un pK^0_2 corrigé, et à une valeur de ΔpK corrigée qui figurent au tableau VII avec celles des pK_1^0 et pK_2^0 lus sur les graphiques.

Sur un petit nombre de résultats connus, on constate que les pK des monoacides augmentent avec la longueur de chaîne. Ces pK se placent encore sur une droite quand on utilise la représentation décrite ici, et cette droite définit un pK^0, limite

TABLEAU VII

pK *limites.*

Solvant	pK^0_1	pK^0_2	ΔpK	correction	pK^0_2 cor.	ΔpK cor.
Eau	4,8	5,5	0,7	0,07	5,4	0,6
Me 20 %	5,2	6,1	0,9	0,07	6,0	0,8
Et —	5,27	6,2	0,95	0,08	6,1	0,85
Me 50 %	5,9	7,0	1,1	0,10	6,9	1,0
Et —	6,25	7,3	1,05	0,12	7,2	0,95
Me 80 %	7,1	8,05	0,95	0,15	7,9	0,8
Et —	7,6	8,6	1,0	0,19	8,4	0,8
Me 100 %	7,95	8,9	0,95	0,23	8,7	0,75
Et —	(8,6)	9,3	0,7	0,34	9,0	(0,4)
diox. 10 %	5,1	6,1	1,0	0,07	6,0	0,9
20 %	5,4	6,5	1,1	0,10	6,4	1,0
40 %	6,55	7,5	0,95	0,16	7,4	0,9
50 %	7,3	8,1	0,8	0,22	7,9	0,8
60 %	8,1	8,9	0,8	0,3	8,6	0,5
80 %	(9,4)	10,7	(1,3)	0,9	9,8	0,4

des pK pour un acide infiniment grand. Dans l'eau comme solvant, les trois pK limites sont approximativement les suivants :

$pK^0_1 = 4{,}8$ (1re acidité d'un diacide).
$pK^0 = 5{,}1$ (monoacides).
$pK^0_2 = 5{,}4$ (2e acidité d'un diacide).

Ces pK augmentent régulièrement de $\log_{10} 2 = 0{,}3$ quand on passe de l'un à l'autre, comme la statistique permet de le prévoir. Les résultats pour les diacides dans les autres solvants (il n'y a pas de données pour les monoacides) ne conduisent plus à l'écart attendu de 0,6, mais à une différence qui

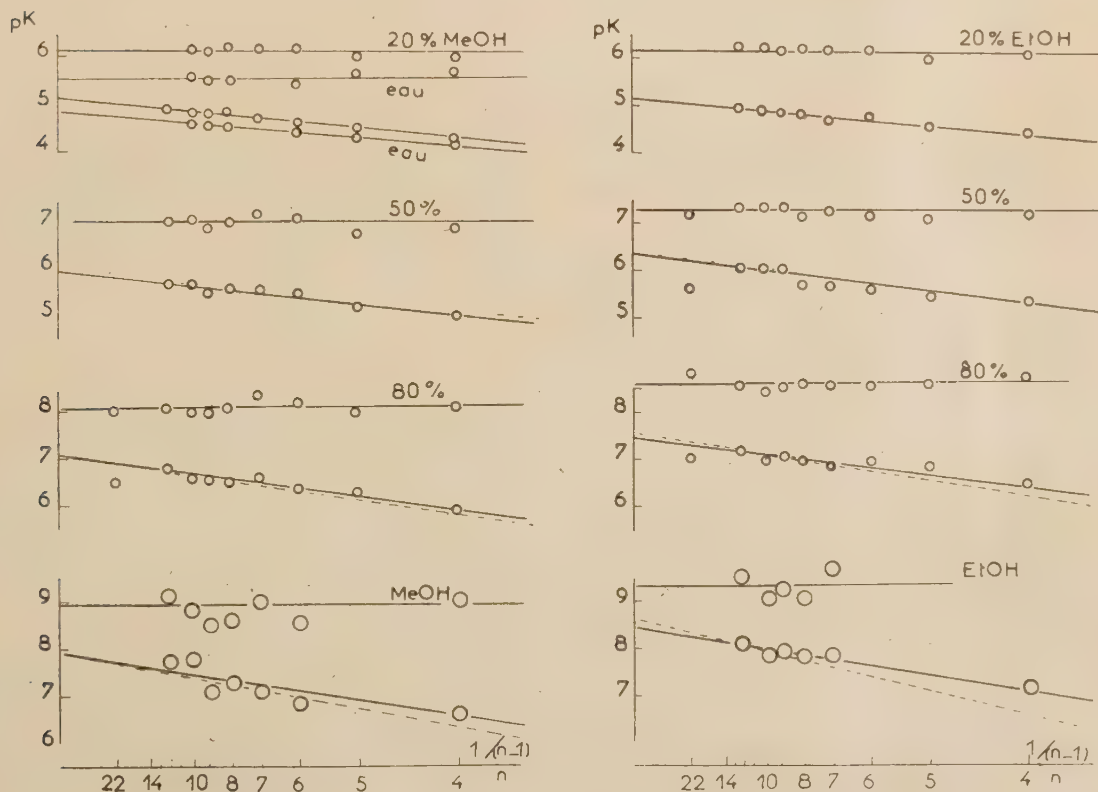


Fig. 8. — pK en fonction de la longueur de chaîne, solvants eau-méthanol et eau-éthanol.

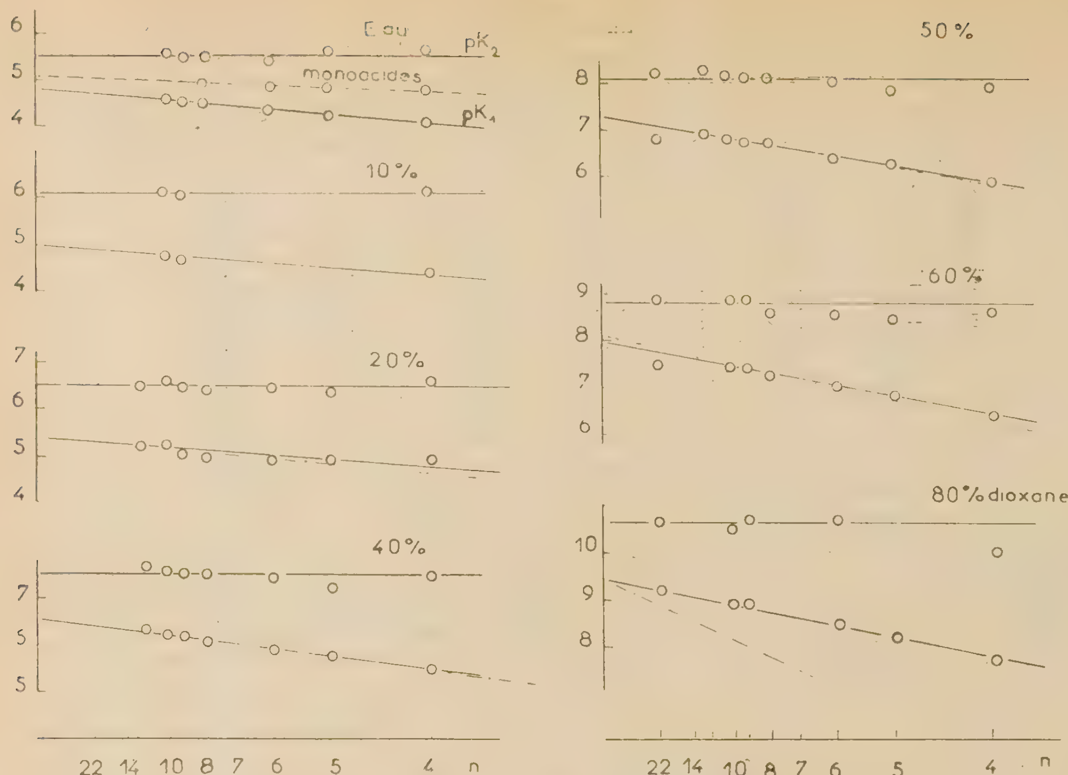


Fig. 9. — pK en fonction de la longueur de chaîne, solvant eau-dioxane.

reste toujours supérieure à cette valeur, sauf dans les cas extrêmes des solvants les plus riches en éthanol ou en dioxane où l'imprécision des mesures rend l'extrapolation arbitraire.

Il est possible de tracer les courbes représentant pK_1^0 et pK_2^0 en fonction de $1/\varepsilon$, comme on le faisait pour pK_1 et pK_2. Ces nouvelles courbes ont la même allure que les premières et appellent les mêmes remarques : courbes distinctes pour les solutions eau-alcools et eau-dioxane, extrapolation vers $1/\varepsilon = 0$ impossible.

Est-il possible d'interpréter ces ensembles de droites? On constate, comme le faisaient prévoir les diverses théories considérées, une diminution de ΔpK lorsque les deux fonctions du diacide s'éloignent l'une de l'autre. Cette diminution est obtenue par une augmentation régulière de pK_1 alors que pK_2 reste sensiblement constant quand la longueur de chaîne augmente.

La variation de pK_1 s'explique si on considère la relation (26) indiquée par Wynne-Jones comme une expression liant ΔpK et l'inverse du rayon ionique de l'acide considéré :

$$(26) \qquad \Delta pK = \frac{Ne^2}{2{,}3 . 2RT\varepsilon} \Delta(1/r^+ + 1/r^-)$$

r^+ = rayon de l'ion positif.
r^- = rayon de l'ion négatif.

En première approximation, le terme entre parenthèses varierait alors comme $1/(n-1)d$, où d serait l'accroissement de rayon de l'ion correspondant à l'addition d'un groupe $—CH_2—$ à la chaîne de l'acide. On peut calculer la pente théorique des droites :

$$pK = \frac{A}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{(n-1)d}.$$

A est voisin de 125, si d est exprimé en angstroems et d'après la pente expérimentale observée on peut atteindre une valeur de d; le calcul donne ici pour d une valeur de 0,8 à 0,9 Å, qui ne semble pas absurde, mais est difficile à expliquer. En effet, pour une addition d'un groupe $—CH_2—$ la chaîne s'allonge environ de 1,3 Å, mais on est tenté de croire que, au moins après un certain nombre de carbones, par exemple 8 ou 10, la longueur de chaîne n'a plus rien à voir avec l'ionisation.

Si on suppose exacte la pente expérimentale de la droite $pK_1 = f[1/(n-1)]$ pour l'eau, où les résultats sont les plus nombreux, on peut recalculer une pente théorique pour les autres solvants : celle-ci a été indiquée en pointillé sur les courbes expérimentales; on constate que les droites calculées et expérimentales sont très voisines, sauf dans le cas

des solvants très riches en solvant organique, pour lesquels la divergence devient notable. C'est là encore une façon de constater que les pK ne varient pas, pour un même acide, linéairement en fonction de $1/\varepsilon$; pour rendre compte des faits, il faudra envisager ou bien une variation lovale de ε, ou bien une variation de *d* avec le solvant.

La différence entre les solutions eau-alcools et eau-dioxane se retrouve ici encore : la valeur moyenne de *d* déduite des courbes eau-alcools est de 0,8 A, des courbes eau-dioxane plutôt de 0,9 Å.

La constance de pK_2 doit être due à la compensation à peu près exacte de l'effet de longueur de chaîne constaté sur pK_1 et de la variation prévue pour pK_2 par les relations de Bjerrum ou de Kirkwood et Westheimer.

N° 28. — LA DISSOCIATION DES DIACIDES ORGANIQUES A CHAINE COURTE OU RAMIFIÉE

par Marie-Louise DONDON

[*Laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*]

(Manuscrit reçu le 4.12.56*)*

SOMMAIRE

Des diacides à chaînes courtes, ramifiées ou comportant des cycles ont été étudiés de la même manière que les diacides linéaires « longs ». Le rapport des constantes d'ionisation K_1/K_2, toujours très supérieur à quatre, peut atteindre de très grandes valeurs. Aucune théorie simple ne permet d'interpréter complètement l'ensemble des résultats expérimentaux mais il faut faire intervenir ici les caractères spécifiques des molécules d'acides ou de solvant, ce dernier ne pouvant plus être considéré comme un milieu continu et inerte.

Dans le domaine des acides dits courts, les difficultés se multiplient, tant au point de vue expérimental qu'à celui de l'interprétation.

Ces acides ont une première acidité assez forte et le calcul des pK_1 devient parfois arbitraire : comme le signale Speakman (loc. cit.), il faudrait alors avoir dans les mesures de pH une précision bien supérieure à celle réellement atteinte.

Trop souvent, les sels précipitent au cours du titrage, même en solution très diluée, et les pK_2 ne sont plus accessibles.

Malgré l'incertitude des résultats, il était intéressant de rassembler quelques renseignements sur des acides où toutes les interactions provenant des groupes COOH ou COO^- doivent être à leur maximum d'intensité, puisque les distances de ces groupes sont réduites à l'extrême.

On ne peut guère espérer une systématique s'appliquant à ces acides très divers : nous sommes ici dans le domaine des « effets spécifiques » et des explications particulières pour chaque acide étudié.

Certaines molécules sont au moins partiellement déformables (acides maloniques substitués par exemple), d'autres ne peuvent être que rigides (acides phtaliques); quelques acides sont saturés, d'autres comportent doubles ou triples liaisons; la structure des acides permet ou non d'envisager une liaison H entre les groupes COOH d'une même molécule, etc...

C'est, d'autre part, dans le cas de ces acides, de forme pratiquement sphérique, que les résultats de Kirkwood et Westheimer s'écartent au maximum de ceux de Bjerrum, les constantes diélectriques effectives prenant des valeurs très faibles et variant relativement peu d'un solvant à l'autre.

Les acides étudiés ici sont les suivants :

acide oxalique,

acide malonique et ses dérivés : acides méthylmalonique, méthyléthylmalonique et diéthylmalonique,

acides phtaliques, ortho, méta et para,

acides maléique et fumarique,

acide diphénique et acétylènedicarboxylique, ce dernier provenant du laboratoire de M. Staudinger, à Fribourg.

La méthode expérimentale est celle décrite dans la première partie.

1. — Courbes de titrage.

Elles présentent toutes une inflexion marquée dont l'importance varie avec la proportion d'alcool ou de dioxane dans le solvant.

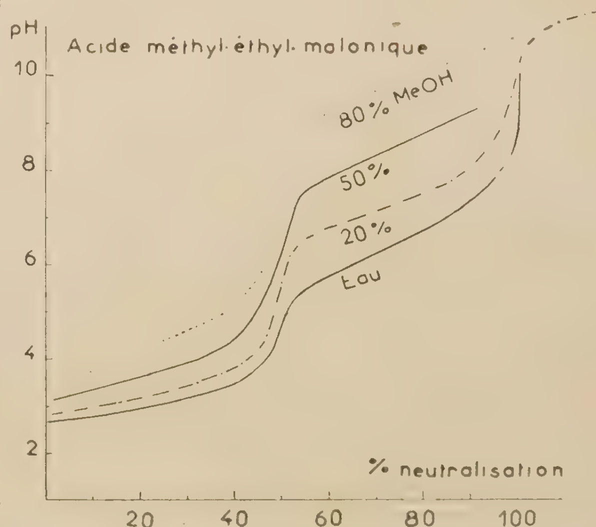


Fig. 10. — Courbes de titrage de l'acide méthyl-éthyl-malonique dans le solvant eau-méthanol.

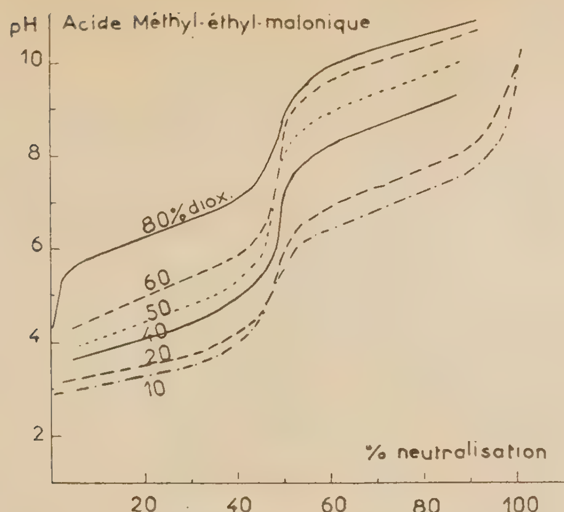


Fig. 11. — Courbes de titrage de l'acide méthyl-éthyl-malonique dans le solvant eau-dioxane.

2. — Valeurs des pK.

Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux VIII et IX, les résultats trouvés dans la bibliographie dans les tableaux X et XI. Ces derniers résultats sont dus principalement à Gane et Ingold qui étudient, dans l'eau seulement, les diacides en C_3, C_4 et C_5 substitués ou non. Mizutani et Schwarzenbach sont les seuls qui aient étudié des acides divers dans les solvants eau-alcools. Aucun de ces acides n'avait été étudié dans le dioxane.

Ici encore, l'ordre de grandeur des pK trouvés reste le même d'un auteur à l'autre, mais les écarts sont cependant assez notables, ce qui est normal, étant donnée la difficulté des mesures.

Les ΔpK sont très grands : il ne faut pas trop s'étonner de les voir varier d'un auteur à l'autre, mais il semble prudent de ne pas attribuer aux résultats numériques obtenus des interprétations trop précises.

3. — Ionisation et constante diélectrique.

Ici comme pour les acides longs, le pK des acides augmente quand la constante diélectrique du solvant diminue.

Les courbes représentant les pK en fonction de $1/\varepsilon$ sont en général très fortement incurvées; celles de ΔpK le sont beaucoup moins, sans cependant devenir linéaires. On constate ici encore que ces courbes se partagent en deux familles distinctes, l'une correspondant aux solvants eau-alcools, l'autre aux mélanges eau-dioxane. Les courbes indiquant les pK dans l'eau-dioxane sont constamment placées au-dessous des courbes dans l'eau-alcool.

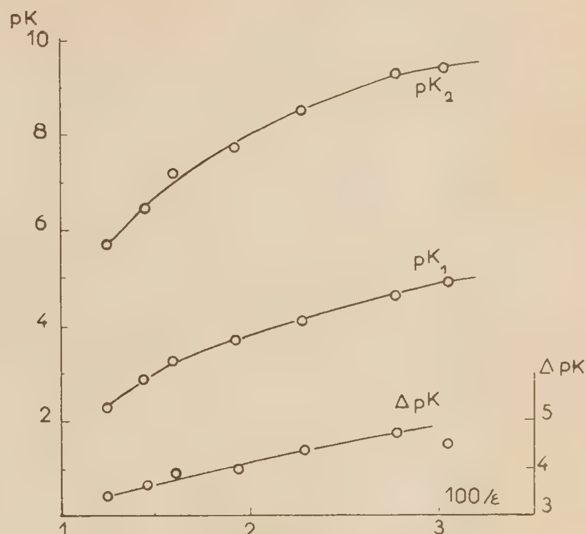


Fig. 12. — pK et ΔpK de l'acide malonique, solvant eau-alcools.

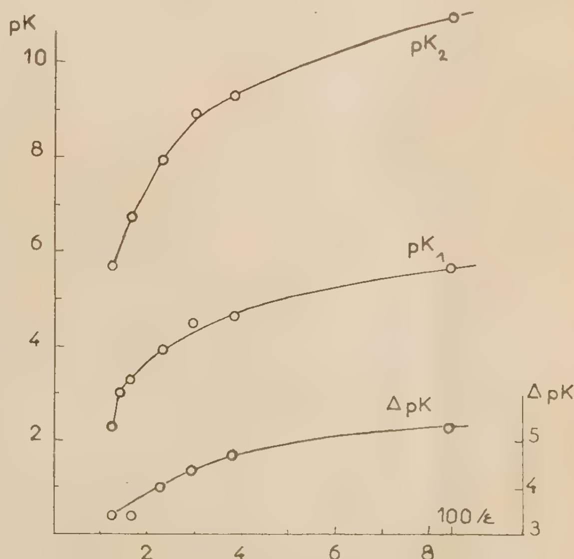


Fig. 13. — pK et ΔpK de l'acide malonique, solvant eau-dioxane.

4. — Ionisation et structure de l'acide.

Il ne peut être question ici de longueur de chaîne. On examinera donc les résultats en les groupant par familles d'acides, soit que ces derniers soient

TABLEAU VIII

pK *et* ΔpK *des acides oxaliques et maloniques.*

Solv.	pK$_1$					pK$_2$					Δ pK				
	oxal.	malon.	Memal	MeEt	diEt	oxal.	malon.	Me	MeEt	diEt	oxal.	malon.	Me	MeEt	diEt
Eau	«	2,30	2,5	2,2	2,1	4,2	5,7	5,78	6,55	7,7	«	3,4	3,28	4,45	5,6
Me 20 %	«	2,4	3,0	2,8	2,4	4,7	6,05	6,25	7,4	8,4	«	3,65	3,25	4,6	6,0
Et 20 %	«	2,9	3,2	3,1	2,5	4,9	6,45	6,6	7,7	8,6	«	3,55	3,4	4,6	6,1
Me 50 %	«	3,3	3,8	3,7	3,0	5,6	7,2	7,35	8,7	9,6	«	3,9	3,55	5,0	6,6
Et 50 %	2,7	3,7	4,0	3,8	3,3	6,05	7,7	7,8	9,1	10,0	3,35	4,0	3,8	5,3	6,7
Me 80 %	«	4,1	4,7	4,4	3,8	6,7	8,5	8,9	10,1	10,9	«	4,4	4,2	5,7	7,1
Et 80 %	«	4,6	4,95	4,8	4,2	«	9,35	9,4	10,5	11,3	«	4,75	4,45	5,7	7,1
Me 100 %	4,5	4,9	«	«	«	7,5	9,4	«	«	«	3,0	4,5	«	«	«
Et 100 %	«	5,5	«	«	«	«	9,1	«	«	«	«	3,6	«	«	«
diox.															
10 %	«	3,0	2,9	2,8	2,5	«	«	5,9	7,1	8,0	«	«	3,0	4,3	5,5
20 %	«	3,3	3,4	3,4	3,0	«	6,7	6,5	7,7	8,7	«	3,4	3,1	4,3	5,7
40 %	«	3,9	3,9	4,2	3,9	«	7,9	7,6	9,0	10,1	«	4,0	3,7	4,8	6,2
50 %	«	4,5	4,4	4,6	4,4	«	8,9	8,3	9,8	10,9	«	4,4	3,9	5,2	6,5
60 %	«	4,6	5,0	5,2	4,9	«	9,3	9,2	10,5	11,6	«	4,7	4,2	5,4	6,7
80 %	«	5,7	5,6	6,7	6,2	«	11,0	10,8	11,8	12,7	«	5,3	4,2	5,2	6,5

TABLEAU IX

pK *et* ΔpK *pour les acides phtaliques, maléique, fumarique, acétylènedicarboxylique et diphénique.*

Solv.	pK$_1$							pK$_2$							Δ pK						
	phtaliques			mal	fum	di car	di phé	phtaliques			mal	fum	di car	di phé	phtaliques			mal	fum	di car	di phé
	o	*m*	*p*					*o*	*m*	*p*					*o*	*m*	*p*				
Eau	2,9	3,0	3,5	1,3		«															
Me 20 %	3,2	3,4	3,8	«	2,4	«	3,5	6,15	5,12	6,0	7,0	4,7	2,8	6,1	2,95	1,72	2,2	«	2,3	«	2,6
Et 20 %	3,2	3,5	3,3	1,8	3,1	«	3,3	6,3	5,2	6,2	7,2	5,1	3,0	6,2	3,1	1,7	2,9	5,4	2,0	«	2,9
Me 50 %	3,8	4,3	4,3	2,5	3,4	«	4,1	7,3	5,9	6,8	8,1	5,6	3,5	7,5	3,5	1,7	2,5	5,6	2,2	«	3,4
Et 50 %	3,8	4,7	4,0	2,7	4,2	2,2	4,3	7,9	6,3	7,6	8,8	6,2	4,0	7,7	4,0	1,66	3,6	6,1	2,0	«	3,4
Me 80 %	4,4	5,3	5,0	2,7	4,6	3,1	4,9	8,8	7,1	8,25	9,6	6,8	4,8	8,8	4,4	1,7	3,25	6,9	2,2	2,6	3,9
Et 80 %	4,6	5,5	5,1	3,1	5,4	3,3	5,2	9,4	7,3	9,0	10,2	7,7	5,5	9,3	4,8	1,8	4,4	7,1	2,3	2,4	4,1
Me 100 %	5,0	«	5,4	4,0	5,1	4,1	5,6	9,6	«	«	10	7,8	6,1	9,8	4,6	«	«	6	2,7	2,8	4,2
Et 100 %	5,2	«	«	3,5	6,5		5,7	9,8	«	«	«	9,3	6,8	9,5	4,6	«	«	«	2,8	2,7	3,8
Diox.																					
10 %				2,8	3,0						7,2	4,8						4,4	1,8		
20 %				3,0	3,4						7,7	5,3						4,7	1,9		
40 %				3,4	4,2						9,0	6,1						5,6	1,9		
50 %				3,2	4,6						9,7	6,6						6,6	2,0		
60 %				3,3	5,1						10,3	7,0						7,0	1,9		
80 %				4,2	6,3						11,4	8,4						7,2	2,1		

TABLEAU X

pK *et* Δ pK *des acides maloniques* (**bibliographie**).

Réf.	Solvant	pK₁ malon	pK₁ Me	pK₁ MeEt	pK₁ diEt	pK₂ malon	pK₂ Me	pK₂ MeEt	pK₂ diEt	Δ pK malon	Δ pK Me	Δ pK MeEt	Δ pK %)diEt
(8)	Eau	2,83	3,05	2.86	2 21	5,69	5,76	6,41	7,29	2,86	2,71	3 55	5,08
(21)	—	2,8				5,4				2,6			
(19)	—	2,92	3,12		2,29	5,78	5,87		7,47	2,86	2,75		5,18
—	Et 20 %	3,08	3,34		2,41	6,27	6,32		8,27	3,19	2,98		5,86
—	— 40 %	3,41	3,88		2,93	6,97	7,15		9,30	3,56	3,27		6,37
—	— 60 %	3,91	4,51		3,55	7,90	8,17		10,3	3,99	3,66		6,75
—	— 80 %	4,40	4,95		4,07	8,92	9,12		11,5	4,52	4,17		7,43
—	— 90 %	4,72	5,34		4,37	9,47	9,75		12,05	4,75	4,41		7,68

TABLEAU XI

pK *et* Δ pK *des acides phtaliques, maléique, fumarique et acétylènedicarboxylique* (**bibliographie**).

Réf.	solv.	pK₁ phtaliques o	pK₁ phtaliques m	pK₁ phtaliques p	pK₁ mal	pK₁ fum	pK₁ di car	pK₂ phtaliques o	pK₂ phtaliques m	pK₂ phtaliques p	pK₂ mal	pK₂ fum	pK₂ di car	Δ pK phtaliques o	Δ pK phtaliques m	Δ pK phtaliques p	Δ pK mal	Δ pK fum	Δ pK di car
(1)	Eau	2,92			1,93	3,03		5,45			6,29	4,47		2,53			4,36	1,44	
(21)	—	2,88			1,30	2,50		4,98			5,95	4,28		2,10			4,65	1,78	
(42)	—				2,36	3,21													
(43)	—				1,92	3,02					6,23	4,38					4,31	1,36	
(44)	—	2,89	3,54	3,51				5,41	4,60	4,82				2,50	1,08	1,30			
(15)	—				1,85	3,02	1,73				6,07	4,32	4,40				4,22	1,30	2,67
(21)	Me 20 %	3,09			1,62	2,88		5,49			6,53	4,52		2,40			4,91	1,64	
—	Et 20 %	3,09			1,16	2,91		5,65			6,60	4,48		2,56			5,14	1,50	
—	Me 40 %	3,45			2,00	3,14		6,17			7,27	4,97		2,72			5,27	1,53	
—	Et 40 %	3,44			1,80	3,56		6,56			7,48	5,02		3,12			5,68	1,46	
(44)	Me 50 %	3,76	4,45	4,38				6,76	5,95	6,08				3,0	1,50	1,70			
(21)	Me 60 %	3,82			2,11	4,02		6,91			8,07	5,54		3,12			5,66	1,52	
—	Et 60 %	3,84			2,27	4,24		7,43			8,35	5,68		3,59			6,08	1,14	
—	Me 80 %	4,19			2,72	4,59		7,74			8,89	6,26		3,55			6,17	1,67	
—	Et 80 %	4,27			2,72	—		8,11			9,12	—		3,84			6,40	—	
—	Me 90 %	—			2,83	4,93					9,32	—					6,49		
—	Et 90 %	4,48			2,9			—			—			—			—		

de structures voisines, soit que les protons s'y trouvent à peu près à même distance, soit enfin que les résultats expérimentaux comparables suggèrent un rapprochement.

Acides malonique et maloniques substitués.

Constatons la similitude presque totale, ici, de mes résultats avec ceux de SCHWARZENBACH, alors que ceux de MIZUTANI sont assez différents, ceci dans les solvants eau-alcools. Dans l'eau-dioxane, aucun résultat n'était publié.

D'un acide à l'autre, les pK_1 varient assez peu. L'acide méthylmalonique ($pK_1 = 2{,}5$ dans l'eau) est le moins dissocié puis viennent à peu près à égalité l'acide malonique et l'acide méthyléthylmalonique (2,2), enfin l'acide diéthylmalonique nettement plus fort que les trois premiers.

Les différences entre pK_2 de ces différents acides sont beaucoup plus marquées. Si les acides malonique et méthylmalonique se ressemblent

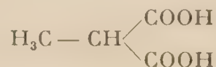
$$(pK_2 = 5{,}7 - 5{,}8 \text{ et } \Delta pK = 3{,}4),$$

les pK_2 des deux autres acides s'élèvent à 6,6 et 7,7 et provoquent un très grand ΔpK (4,5 et 5,6).

Les courbes pK et ΔpK en fonction de $1/\varepsilon$ présentent une courbure suffisante, surtout dans la région des constantes diélectriques élevées, pour empêcher toute extrapolation vers $1/\varepsilon = 0$.

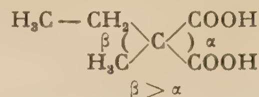
Pour ces acides, les ΔpK expérimentaux conduisent à des distances calculées r entre protons beaucoup trop petites si on applique la formule de BJERRUM, à des constantes diélectriques effectives très faibles si on utilise les calculs de KIRKWOOD et WESTHEIMER.

On interprète généralement les valeurs très élevées constatées pour le rapport K_1/K_2 de ces diacides de la façon suivante : l'influence des groupes substituants sur l'ionisation de ces acides se partage en deux effets principaux :



Le groupe CH_3, dans l'acide méthylmalonique, a son effet inductif ordinaire, tendant à réduire la force acide du groupe COOH voisin (ainsi le pK passe de 4,75 à 4,87 quand on passe de CH_3COOH à CH_3CH_2COOH). En fait, pK_1 est beaucoup augmenté, (2,3 à 2,5) et pK_2 un peu (5,7 à 5,78) par rapport à l'acide malonique, ceci dans l'eau et les mélanges eau-alcools, les deux acides semblant à peu près comparables dans l'eau-dioxane.

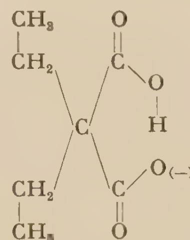
Une nouvelle substitution, pour l'acide méthyléthylmalonique, ajoute vraisemblablement à cet effet une légère déformation de la chaîne rappro-



chant les deux groupes COOH. pK_1 devient comparable à celui de l'acide malonique.

Le pK_2 est beaucoup plus élevé, comme il est logique de le prévoir si on pense à un effet de la charge COO^- sur le groupe COOH restant à ioniser parce que la chaîne subit une déformation importante qui rapproche les groupes. On arriverait d'ailleurs à la même conclusion en admettant que les substituants augmentent le volume de la cavité de constante diélectrique $D_i = 2$ par où passe en grande partie le champ de la charge COO^-.

Enfin, dans le cas de l'acide diéthylmalonique à cause de la déformation déjà signalée, il est sans doute raisonnable d'admettre une liaison H interne



dans l'ion ionisé une fois, liaison stabilisant ce dernier, alors que la tendance à former cette liaison facilite au contraire la première ionisation. En outre, les groupes C_2H_5 peuvent favoriser la formation de cette liaison H interne en gênant la rotation autour des liaisons C-C des groupes carboxyles.

WESTHEIMER ([10]) arrive, dans le cas des acides maloniques, succiniques ou glutariques substitués, à expliquer entièrement les ΔpK mesurés dans l'eau par des considérations électrostatiques en considérant d'une part l'action du dipôle COOH sur pK_1, d'autre part celle de la charge COO^- sur pK_2. Il semble difficile d'attribuer aux seuls effets électrostatiques les résultats obtenus en solvant mixte : la divergence entre les solutions eau-alcools et eau-dioxane est ici notable, et d'autre part, aux très courtes distances envisagées ici, on ne peut sans doute plus considérer le milieu comme homogène.

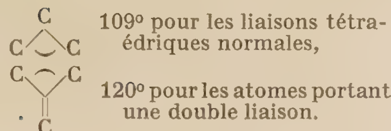
Pour comparer ces résultats et ceux qui suivent, il est bon d'avoir présent à l'esprit l'ordre de grandeur des distances entre protons dans ces diacides. Pour l'acide malonique, cette distance est de l'ordre de 4,8 Å.

Par la suite, les distances entre protons sont

évaluées à partir des éléments suivants [d'après WHELAND (46)] :

distances : C — C : 1,55 Å,
C = C : 1,32 Å,
C ≡ C : 1,19 ou 1,20 Å,
liaison benzénique, 1,39 Å.

angles :



Le proton est à 1,45 Å au delà du dernier C, en prolongement de la liaison C — C (KIRKWOOD).

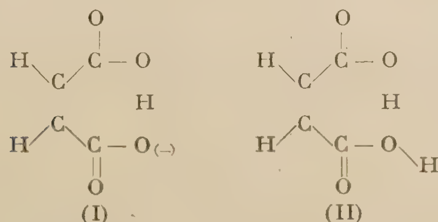
Acides maléique et fumarique.

L'acide maléique est celui des acides étudiés qui présente le plus grand ΔpK : ce dernier varie de 4,3 dans l'eau à 7,1 dans l'éthanol à 80 %, valeurs comparables seulement à celles obtenues pour l'acide diéthylmalonique.

Son pK_1 est le plus faible de ceux mesurés : 1,3 dans l'eau, avec celui de l'acide oxalique, qui lui est comparable. Les distances entre protons sont voisines dans ces deux acides (4,3 Å pour l'acide maléique, 4,4 pour l'oxalique), mais les structures sont très différentes. Dans l'acide oxalique, le champ produit par charge ou dipôle doit agir à travers la molécule alors que pour l'acide maléique la transmission doit se faire par le solvant, donc l'action doit être moins forte. La double liaison, favorisant l'ionisation, peut compenser cette différence.

Le pK_2 de l'acide maléique est grand, 6,3 dans l'eau et voisin de 10 dans l'alcool, supérieur à tous les pK_2 des acides longs, comparable à ceux des acides maloniques. Les distances entre protons sont d'ailleurs comparables, surtout si on admet une déformation des molécules maloniques. Le pK_2 de l'acide oxalique est beaucoup plus faible (4,2 dans l'eau à 7,5 dans l'alcool).

Le rapport K_1/K_2 est plus grand que dans le cas des acides maloniques. On peut penser ici encore à une liaison H interne favorisant la première ionisation et gênant la seconde. Elle est certainement



plus stable que dans les acides maloniques. Dans le cas présent, la structure II est démontrée pour l'acide cristallisé et en solutions dans l'alcool, mais ne semble pas exister en solutions dans l'éther [SHAHAT (47), HUNTER (48), MC DANIEL (49).]

On ne sait ce qu'il en est en solution aqueuse ou mixte, mais il est certain que l'ion monovalent pourrait donner des liaisons plus stables que l'acide et la structure I, à peu près symétrique, serait particulièrement stable.

L'acide fumarique, au contraire du précédent, présente un ΔpK relativement petit (voisin de 2). La distance entre protons est assez grande, environ 6,8 Å, et on devrait pouvoir comparer cet acide à l'acide succinique. En fait, la double liaison influence l'ionisation de l'acide fumarique (pK_1 de l'ordre de 3 au lieu de 4 pour l'acide succinique). D'autre part, la structure particulière de cet acide oblige l'interaction électrostatique à se faire à travers la molécule : ceci peut expliquer un ΔpK supérieur à ceux des diacides normaux en C_4 ou C_5, et surtout que ce ΔpK varie relativement peu d'un solvant à l'autre (alors que les pK varient dans de très larges limites).

Il n'y a naturellement pas ici de possibilité de liaison H interne.

Acides phtaliques.

Des deux acides précédents on peut rapprocher les acides *o* et *m* phtaliques. Pour ces derniers, on a peu de données ; les solubilités très faibles rendent les mesures difficiles.

Les distances entre groupes COOH sont rigoureusement stables : on a entre protons les distances approchées suivantes :

acide ortho : 4,4 Å
— méta : 7,6 Å
— para : 8,8 Å.

L'acide *o*-phtalique peut se comparer à l'acide maléique ou aux acides maloniques. On peut encore invoquer la présence d'une liaison H interne pour expliquer la grande valeur du rapport K_1/K_2, si la proximité des protons n'y suffit pas. L'effet est pourtant moins marqué que dans le cas de l'acide maléique (ΔpK voisin de 3 à 4 contre 5 à 6 pour l'acide maléique).

Cette possibilité de liaison H ne peut jouer pour les acides méta et para phtaliques. L'acide métaphtalique ressemble à l'acide fumarique : il présente lui aussi un ΔpK moyen, à peu près constant quand le solvant change. Ce ΔpK est un peu inférieur à celui de l'acide fumarique, ce qui peut s'expliquer rien que par la variation de distance entre protons (environ 7,6 Å pour l'acide *m*-phtalique contre 6,8 pour l'acide fumarique).

L'acide paraphtalique se rapproche plutôt par ses résultats des acides suivants :

Acides diphénique et acétylènedicarboxylique.

Le premier de ces deux acides ressemble d'assez près à l'acide paraphtalique, tant par les ΔpK que par la valeur même des pK. Les distances entre protons sont grandes, bien différentes d'un acide à l'autre (8,8 Å pour le *p*-phtalique, 13,1 pour le diphénique), mais les structures des systèmes moléculaires sont comparables; nous sommes ici dans un cas où la transmission des effets d'un groupe acide à l'autre doit se faire, partie par la molécule, partie par le solvant. En effet, la molécule est large, par le noyau benzénique, et en même temps longue par sa forme générale. Les ΔpK varient assez largement avec le solvant, ce qui est en opposition avec la théorie de Kirkwood si on admet la prépondérance de l'action à travers la molécule.

L'acide acétylènique a montré une première acidité assez forte, la seconde restant forte. Ce résultat pouvait se prévoir, la triple liaison renforçant beaucoup habituellement les acidités voisines. Les indications bibliographiques données par Ashton et Partington ([46]) donnaient un plus grand ΔpK; il faut noter qu'un premier acide étudié, acide cristallisé avec $2H_2O$ par molécule, avait exactement les pK obtenus par ces auteurs. Un autre échantillon d'acide, cristallisé anhydre, a donné des courbes de titrage de diacide assez fort, et un ΔpK relativement faible. Les mesures sont difficiles et imprécises. Cependant, conformément à la théorie de Kirkwood, le ΔpK semble peu varier avec le solvant.

DISCUSSION GÉNÉRALE

Est-il possible d'interpréter de façon satisfaisante les résultats rassemblés dans les pages qui précèdent?

La première évidence est que les phénomènes se montrent beaucoup plus complexes qu'on n'avait pu le croire tout d'abord, et que la seule mesure des pK à une température unique n'apporte pas de renseignements suffisants pour connaître la structure vraie des diacides ou l'influence d'un changement de solvant sur leur ionisation.

Plusieurs questions ont, entre autres, été négligées dans cette étude qui suivait de près la théorie électrostatique classique, les unes concernant davantage les acides, d'autres les solvants.

1. — Questions concernant les acides.

a) *Distance r vraie entre les groupes* COOH.

Les courbes $pK = f(1/\varepsilon)$ pour un même acide ne peuvent avoir le sens qu'on leur attribue généralement que si r est défini et constant. En est-il ainsi?

Pour certains acides courts, cette distance est certainement constante: c'est le cas des acides phtaliques, ou des acides indéformables préparés par M. Grob ([50]). Il est loin d'être évident qu'il en soit de même pour les acides longs. Si l'acide a une chaîne contenant plus de 10 atomes de carbone, par exemple, on imagine généralement que la molécule, placée dans un solvant, n'est pas étendue mais prend une position plus ou moins pelotonnée, l'acide ionisé pouvant s'étendre sous l'influence des charges et ceci d'autant plus que la constante diélectrique du solvant est plus faible.

L'expérience n'a pas apporté de confirmation à cette façon de voir. La variation de pK_1 en fonction de la distance entre groupes (ou de la taille de l'acide) est d'une régularité frappante jusqu'à C_{12} ou même C_{14}; ce n'est que l'acide en C_{22} qui semble mettre en évidence une molécule plus petite que sa chaîne allongée. Pour la plupart des acides étudiés, la molécule se comporte comme si elle était étendue.

Jones et Soper ont étudié ([37]) les variations de r avec la température et constaté que r calculé diminue quand la température s'élève, cet effet étant plus marqué pour l'acide glutarique (C_5) que pour le succinique (C_4) ou l'adipique (C_6). Les valeurs à 20° correspondent à une chaîne étendue pour l'acide succinique et aussi pour l'acide glutarique jusqu'à deux substitutions en β. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse généralement admise que la forme des molécules est la résultante de deux effets: répulsion des groupes polaires, qui allonge la molécule, et agitation thermique qui contrarie cet allongement. L'expérience semble indiquer que, à température ordinaire, le premier effet domine, puisque l'élévation de température favorise l'agitation thermique et conduit l'acide vers une forme statistique plus courte.

Il faut noter encore que les courbes représentant les ΔpK en fonction de $1/\varepsilon$ ont la même forme, que les acides soient ou non déformables, ce qui ne pourrait avoir lieu si r variait de façon notable avec la constante diélectrique.

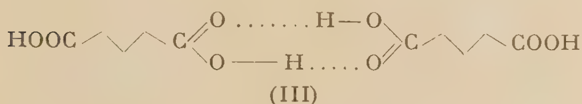
Il serait pourtant important de préciser cette étude de r dans les diacides soit, comme le fait M. Grob, en prenant des acides indéformables, soit en mesurant, par un procédé encore à fixer, les distances r dans un diacide quelconque.

b) *Association des acides.*

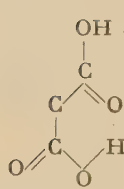
Nous avons rencontré à plusieurs reprises, dans l'étude des acides courts, la possibilité d'une liaison H interne. Il convient de ne pas oublier que cette liaison peut aussi bien exister dans les acides longs,

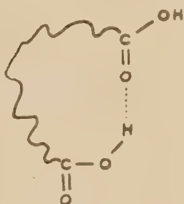
soit que les deux groupes COOH d'un même acide se joignent, si la molécule s'y prête, soit que deux molécules interviennent.

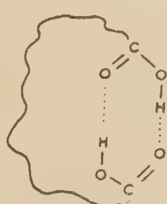
On sait que les monoacides en solution s'y trouvent, pour une fraction importante, sous forme de dimère. KATCHALSKY ([52]) attribue à cette dimérisation, croissante de C_1 à C_4, l'augmentation du pK de ces acides avec la longueur de chaîne, car la dimérisation, ou la structure VI, diminue évidemment l'ionisation apparente. Des formes d'association telles que IV ou V tendraient à augmenter la



(III)





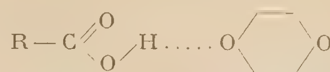


(IV) (V) (VI)

première ionisation, à diminuer la seconde.

Expérimentalement, on a constaté des liaisons H certaines pour les diacides à l'état cristallisé. DUNITZ et collaborateurs ([53]) les étudient aux rayons X et constatent que les acides oxalique et acétylènedicarboxylique ont leurs molécules liées par l'intermédiaire de molécules d'eau, les acides succiniques ou plus longs directement par leurs groupes COOH.

alors que le dioxane ne peut agir que par son groupe C — O — C :

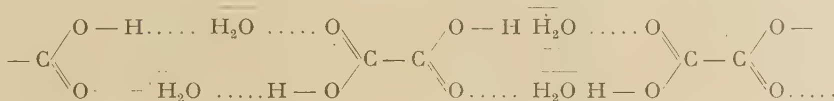


Dans cette hypothèse, l'association des acides serait de moins en moins diminuée quand on passe de l'eau aux alcools et au dioxane, et l'ionisation de plus en plus diminuée. Il est vrai que, à constante diélectrique égale, les acides sont plus dissociés dans les mélanges eau-dioxane que dans les solvants eau-alcools, mais cela ne peut infirmer le raisonnement précédent, car il faudrait comparer les solvants à fraction moléculaire égale.

Les structures IV ou V ne sont possibles que si elles mènent à un cycle vraisemblable. C'est le cas pour l'acide oxalique, pour lequel BERNAL signale une liaison H interne, ou pour l'acide en C_3, acide malonique : nous avons vu que ces acides présentent en effet un très grand ΔpK, mais la proximité des groupes COOH pouvait déjà l'expliquer. L'acide succinique donnerait un cycle à 7 atomes encore possible, celui en C_5 un édifice plus invraisemblable à 8 chaînons : l'acide en C_5 est le premier des acides « longs », et on constate expérimentalement qu'il présente un pK_2 un peu inférieur à ceux de la série des diacides (voir fig. 9, 1er mémoire).

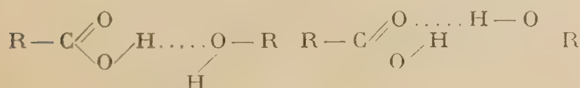
2. — Rôle spécifique du solvant.

La théorie de BJERRUM considère les effets électrostatiques possibles entre des charges ponctuelles placées dans un milieu de constante diélectrique égale à celle du solvant.



Ces liaisons sont-elles susceptibles de subsister en solution? La question est résolue par l'affirmative pour les monoacides et l'acide maléique, ces liaisons sont donc encore probables ici.

Le solvant n'intervient plus alors par sa seule constante diélectrique globale, mais par sa structure propre. L'eau, fortement associée elle-même, doit rompre assez facilement l'association entre molécules d'acides, donc favoriser leur ionisation. Les alcools peuvent encore donner deux types de liaison H avec les acides :



KIRKWOOD et WESTHEIMER précisent ces premiers calculs en faisant intervenir le volume du corps dissous creusant en quelque sorte une cavité de faible constante diélectrique dans le solvant.

Ni l'une ni l'autre de ces théories ne tient compte de la structure même du solvant, ni, par conséquent, du rôle actif et spécifique qu'il peut être amené à jouer dans l'équilibre d'ionisation d'un acide.

Les solvants utilisés ici forment deux groupes : eau et alcools d'une part, dioxane d'autre part.

Expérimentalement, il a fallu constater, presque malgré nous, l'opposition qui existe entre ces deux familles de solvants. On supposait la constante diélectrique responsable du degré d'ionisation des acides, il semble qu'il n'en soit rien ou que du moins

cette quantité ne soit pas la donnée essentielle. Si les lois en $1/r$, à constante diélectrique constante, sont vérifiées, celles en $1/\varepsilon$ pour un même acide ne le sont pas.

Les propriétés des solutions dans les solvants eau-alcools semblent varier régulièrement dans le sens attendu, le dioxane apporte parfois quelques perturbations. C'est ainsi qu'on n'obtient plus, dans les mélanges eau-dioxane, la diminution du pK_1 constatée, dans l'eau ou les solvants eau-alcool, par ramification de l'acide malonique; le pK_2 est moins augmenté que dans les derniers solvants, ce qui donne un ΔpK notablement abaissé. Peut-être faut-il rapprocher ces faits de cette remarque que la forme cyclique de l'acide maléique ne subsiste pas dans l'éther, alors qu'elle existe dans l'alcool.

Pourquoi cette anomalie apparente du dioxane? Ou, plus logiquement, pourquoi cette différence entre les deux groupes de solvants, car c'est l'eau, et, à un degré moindre, ce sont les alcools qui présentent des propriétés spécifiques, liées au groupe OH.

L'eau ou les alcools donnent lieu à un équilibre d'ionisation :



$$R-O-H \rightleftharpoons R-O^- + H^+$$

L'ionisation des alcools est encore plus faible que celle de l'eau : leur pK est de l'ordre de 16 à 19, comparé à 14 pour l'eau, et semble varier assez peu d'un alcool à l'autre, comme je l'ai constaté moi-même en mesurant quelques pK de solvants hydroxylés ([66]). Cette ionisation est toujours négligeable devant celle des acides considérés dans cette étude.

Le dioxane, lui, est un solvant aprotonique et ne peut avoir que le caractère basique par son groupe C — O — C. L'eau et les alcools sont des liquides fortement associés, grâce à des liaisons H constamment rompues et rétablies. L'eau liquide conserve, dans de très petits groupes de molécules et pour des instants très courts, la structure tétraédrique de la glace. Une substance non polaire, introduite dans ce réseau, augmentera la durée des liaisons H en diminuant le nombre des liaisons possibles pour les molécules les plus proches du corps dissous. Un ion modifie profondément le milieu, par le champ électrique intense qu'il produit près de sa surface : les molécules d'eau les plus proches sont attirées, orientées, forment une couche liée plus ou moins fermement à l'ion, une couche « gelée ». Au delà de cette couche, la structure de l'eau est en partie brisée, l'eau orientée ne pouvant plus participer librement à l'édification du réseau.

Si dans la solution aqueuse on ajoute un solvant tel que l'alcool, associé lui aussi ([56]), bien qu'à un degré moindre, les molécules d'alcool dissocient progressivement le réseau de l'eau qui se resserre d'abord autour de l'ion, puis, la proposition d'alcool augmentant, est remplacée par l'alcool dans la couche de solvatation autour de l'ion.

Le dioxane n'est pas associé, mais le groupe C — O — C peut se lier par liaison H aux solvants hydroxylés, comme le prouve la miscibilité réciproque de ces deux types de solvants. Ce même groupe permet d'imaginer une orientation du dioxane autour des ions, car, à l'échelle moléculaire, le moment dipolaire du dioxane n'est plus nul comme il l'est au total à l'échelle macroscopique.

Ces diverses modifications du solvant, au moins dans la première couche de solvant entourant le corps dissous, peuvent avoir plusieurs conséquences.

Elles modifient profondément la constante diélectrique locale. Dans les solutions aqueuses, on estime que ε varie de 4 ou 5 dans la première couche d'eau à 80, constante diélectrique macroscopique, dès qu'on s'éloigne de 4 Å environ du centre de l'ion (le rayon ionique peut atteindre 1 Å, l'eau a un diamètre de 2,8 Å; il s'agit donc uniquement d'une couche d'eau). Cet effet doit se produire dans tout solvant.

En solvant mixte, il peut s'ajouter à cela une sorte de démixtion : on peut imaginer, par exemple, que le dioxane se groupe de préférence autour de la chaîne carbonée d'un acide et l'eau auprès du groupe COOH, ionisé ou non.

Il serait alors illusoire de vouloir interpréter des actions électriques à courte distance par les lois simples de l'électrostatique qui supposent un fluide homogène autour des charges. Le ΔpK ne peut plus être fonction de la seule constante diélectrique et indépendant de la nature du solvant. Pour rendre compte des faits expérimentaux, il faudrait connaître la structure du complexe solvaté.

Les perturbations liées à la présence du corps dissous dans un solvant peuvent aussi s'exprimer en fonction des variations d'entropie d'ionisation quand on passe d'un acide à l'autre, d'un solvant à l'autre. Cette quantité est liée au « gel » d'une couche de molécules de solvant autour des ions ou particules, réduisant le nombre de configurations possibles tant du corps dissous que des molécules de solvant. Quelques calculs ([57 et 51]) montrent qu'il y a là une explication intéressante, les ΔS^0 étant exactement parallèles aux ΔpK expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. Bjerrum. — *Z. phys. Chem.*, 1932, **106**, 219.
(2) A. Eucken. — *Angew. Chem.*, 1932, **45**, 203.
(3) D.A. MacInnes. — *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 2587; *The Principles of Electrochemistry*, Reinhold, New-York, 1939, p. 390.
(4) R. Wegscheider. — *Monatsh. Chem.*, 1902, **23**, 287,

(5) W.F.K. Wynne-Jones. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **A 140**, 440.
(6) N. Bjerrum et Larsson. — *Z. phys. Chem.*, 1927, **127** 358.
(7) N. Bjerrum. — *Chem. Rev.*, 1928, **5**, 231.
(8) R. Gane, et C.K. Ingold. — *J. chem. Soc.*, 1928, 1594 et 1931, 2153.
(9) J.G. Kirkwood et F.H. Westheimer. — *J. chem. Phys.*, 1938, **6**, 506.
(10) F.H. Westheimer et M.W. Shookhoff. — *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 555.
(11) E. Grunwald. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4934 et 4939.
(12) J. Traube. — *Samml. Chem. u. Chem.-Tech. Vortrâge*, 1899, **4**, 255.
(13) E.J. Cohn et J.T. Edsall. — *Proteins, amino-Acids and Peptides*, Reinhold, New-York, 1943, p. 157.
(14) E.J. Cohn. — *Ibid.*, p. 123.
(15) J.C. Speakman. — *J. chem. Soc.*, 1940, 855.
(16) *Ibid.*, 1943, 270.
(17) W.F.K. Wynne-Jones et G.S. Rushbrooke. — *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 99.
(18) Ebert. — *Ber.*, 1925, **1**, 175.
(19) G. Schwarzenbach. — *Helv. chim. Acta*, 1932, **15**, 1468 1933, **16**, 522 et 529.
(20) F.H. Westheimer et J.G. Kirkwood. — *Trans. Faraday Soc.*, 1947, **43**, 77.
(21) L. Michaelis et M. Mizutani. — *Z. Phys. Chem.*, 1925, **116**, 135
M. Mizutani. — *Ibid.*, 1925, **118**, 318.
(22) J.H. Elliot et M. Kilpatrick. — *J. phys. Chem.*, 1941, **45**, 454.
(23) J.H. Elliot. — *J. phys. Chem.*, 1942, **46**, 221.
(24) Sarmousakis. — *J. chem. Phys.*, 1944, **12**, 277.
(25) D.A. MacInnes. — *The Principles of Electrochemistry*, Reinhold, New-York, 1939, p. 216.
(26) G. Akerloff. — *J. amer chem. Soc.*, 1932, **54**, 4130.
(27) E.R. Smith et R.G. Bates. — *C.R. de la 15e conférence de l'union internationale de chimie*, Amsterdam, 1949, p. 118.
(28) R.N. Evans et J.E. Davenport. — *Anal. Chem.*, 1936, **8**, 287.
(29) M. Dole. — *The glass Electrode*, Wiley, New-York, 1941, p. 141.
(30) A. Gemant. — *J. chem. Phys.*, 1944, **12**, 79.
(31) W.F.K. Wynne-Jones. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, C 97.
(32) Izmailov et ses collaborateurs. — *J. Gen. Chem.* (URSS), 1938, **8**, 1873; 1945, **15**, 283; 1949, **19**, 1403.
(33) N. Nagasawa et Y. Kobatake. — *J. phys. Chem.*, 1952, **56**, 1017.
(34) Helen Dunsmore et J.C. Speakman. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 236.
(35) M.-L. Dondon. — *C.R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1223.
(36) G.H. Jeffery et A.I. Vogel. — *J. chem. Soc.*, 1935, 21 et 1936, 1756.
(37) I. Jones et F.G. Soper. — *J. chem. Soc.*, 1936, 133.
(38) H.M. Peek et T.L. Hill. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5304.
(39) G. Bardinet. *Thèse* et P. Mastagli et G. Bardinet. — *C.R. Acad. Sci.*, 1946, **223**, 667.
(40) H.S. Harned. — *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 1666, 1669; *J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 275; *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 2377.
(41) P. Rumpf, G. Girault, Vexlearschi et R. Schaal. — *Bull. Soc. chim.*, **1955**, p. 554.
(42) Cattelain et Couchet. — *Bull. Soc. chim.*, 1937, **4**, 499.
(43) W.L. German, A.I. Vogel et G.H. Jeffery. — *Phil Mag.*, 1936, **22**, 790.
(44) Kuhn et Wassermann. — *Helv. chim. Acta.*, 1928, p. 44.
(45) H.W. Ashton et J.R. Partington. — *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 598.
(46) G.W. Wheland. — *The theory of Resonance*, Wiley, New-York, 1944, p. 97; *Advanced organic Chemistry*, Wiley, New-York, 1949, pp. 161 seq.
(47) M. Shahat. — *Acta crystallogr.*, 1952, **5**, 763.
(48) L. Hunter. — *Chem. Ind.*, 1953, **17**, 154.
(49) D.H. McDaniel et H.C. Brown. — *Science*, 1953, **118**, 370.
(50) C.A. Grob, E. Renk et A. Kaiser. — *Chem. and Ind.*, 1955, p. 1223.
(51) A.G. Evans. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 34.
(52) Katchalsky. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5889.
(53) J.B. Dunitz, J. Monteath et Robertson. — *J. chem. Soc.*, 1947, p. 148.
J.D. Morrison et J. Monteath-Robertson. — *Ibid.*, 1949, p. 980.
(54) J.D. Bernal et R.H. Fowler. — *J. chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.
(55) M.-L. Dondon. — *J. chim. Phys.*, 1951, **48**, C 27.
(56) Mecke. — *Discussion Faraday Soc.*, 1950, **9**, 161.
(57) A.A. Frost et R.G. Pearson. — *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New-York, 1953, pp. 122 seq.

N° 29. — EFFET ISOTOPIQUE DANS LA CAPTURE DES NEUTRONS ($^{80}_{35}Br$ et $^{82}_{35}Br$)

par D. APERS, P. CAPRON et L. GILLY

[*Institut interuniversitaire des Sciences Nucléaires.*]

[*Université de Louvain. Louvain. Belgique.*]

(*Manuscrit reçu le* 8.1.57.)

SOMMAIRE

Des expériences faites à l'aide d'*iso* C_3H_7Br purifié par passage sur colonne d'alumine et irradié aux neutrons lents, montrent un comportement chimique différent des isotopes 80 et 82 du brome. Cette différence est mise en évidence dans les rapports d'activité de deux isotopes dans le liquide passé et non passé sur colonne d'alumine.

Ces résultats confirment les résultats antérieurs sur l'isomérie.

Introduction.

Des travaux antérieurs (1, 2, 3, 4, 5), ont montré que les isomères de 18 mn et de 4,4 h du ^{80}Br formés par capture radiative des neutrons ont un comportement chimique différent.

C'est pourquoi il a paru intéressant de voir si les isotopes ^{80}Br (4,4 h) et ^{82}Br (35,9 h) montrent la même différence.

Ces travaux ont donné lieu à controverse, confirmés par certains, infirmés par d'autres. Si nos résultats semblent concorder avec ceux de certains auteurs, tels que MADDOCK (6), MILMAN et SHAW (7), HALL et SUTIN (8) d'autres auteurs tels que WILLARD (9) et SCHULER (10) ne trouvent pas de différence dans le comportement chimique des isomères du brome.

Détails expérimentaux.

Irradiations. — Pour que les deux isotopes radioactifs aient une probabilité égale de réaction pendant l'irradiation, il faut que leurs vies moyennes pendant l'irradiation, θ, soit égales.

Soit

$$\theta = \frac{1 - e^{-\lambda T}(\lambda T + 1)}{\lambda(1 - e^{-\lambda T})}$$

où T est le temps d'irradiation
et λ la constante de désintégration.

Pour quatre heures d'irradiation, θ vaut respectivement 109,7 et 111,1 minutes pour le ^{80}Br (4,4 h) et le ^{82}Br (35,9 h).

Afin d'obtenir une activité suffisante pour le ^{82}Br, les irradiations sont faites au cyclotron. Les échantillons sont soumis pendant quatre heures au flux constant de neutrons produits par l'impact d'un flux de 10 μA sous 10,5 Mev de deuterons sur une cible de beryllium. Les neutrons produits sont ralentis par une épaisseur de paraffine de 10 cm entourant de toutes parts les échantillons.

L'échantillon de 250 ml de C_3H_7Br *iso* est purifié chaque fois avant l'irradiation, par passage sur colonne chromatographique d'alumine.

L'alumine employée est fournie par MERCK et spécialement préparée pour analyse chromatographique par adsorption selon BROCKMANN. Cette préparation consiste en une calcination de l'alumine technique suivie par refroidissement à l'air humide. La poudre est formée de particules de petites dimensions (200 mesh) pour augmenter la capacité d'adsorption. Elle a une réaction légèrement alcaline et peut échanger des ions par ses H^+ (H_3AlO_3) et Na^+ (Na_3AlO_3). De plus, comme Al_2O_3 est un amphotère, il adsorbe aussi bien les ions positifs que négatifs et élimine ainsi le brome libre ionisé qui pourrait être présent. En outre, une adsorption non spécifique élimine le brome libre non ionisé. On a aussi prouvé (11) que l'alumine adsorbe préférentiellement les composés oléfiniques plutôt que des composés saturés.

On peut donc supposer avec vraisemblance que le passage du produit bromé sur alumine enlève toutes les impuretés qui pourraient fausser les expériences.

Élimination du brome libre après irradiation.

Pour les raisons énumérés ci-dessus, le passage sur alumine est un moyen convenable pour éliminer le brome resté à l'état libre après l'irradiation.

Immédiatement après celle-ci, l'*iso* C_3H_7Br est passé sur une colonne d'alumine de 30 cm de hauteur et de 2 cm de diamètre. Le volume de cette colonne étant de 80 ml on élimine toujours les 100 premiers ml de la percolation pour être sûr que le liquide utilisé pour la mesure provient bien d'une colonne en équilibre. Ceci est prouvé par des expériences préliminaires qui ont montré que le rapport d'activités reste le même en tête et en queue de l'éluat.

Cette méthode élimine les inconvénients éventuels des lavages à l'eau utilisés antérieurement pour l'élimination du brome libre.

Détermination des activités à l'origine.

On doit donc comparer les rapports d'activités dans le liquide passé sur alumine et dans le liquide non passé sur alumine.

Les activités sont mesurées dans des compteurs G.-M. pour liquide à parois très minces; elles sont enregistrées automatiquement toutes les deux heures sur film photographique afin de pouvoir suivre la courbe de décroissance et de déceler les irrégularités éventuelles.

On a toujours fait les corrections pour le bruit de fond et le temps de résolution de l'appareillage. Disons que ces corrections de temps de résolution n'ont jamais dépassé 5 % ce que l'on peut considérer comme une limite supérieure pour ce genre de correction.

Bien que les rayons bêta du ^{80}Br et du ^{82}Br soient respectivement de 1,99 et 0,46 Mev, il n'a pas été appliqué de correction pour l'auto-adsorption, étant donné que les conditions géométriques et la densité du liquide sont toujours les mêmes et que l'on ne désire pas obtenir les valeurs absolues des rapports d'activité mais bien les valeurs comparatives entre les différentes expériences.

Les activités à l'origine sont calculées par la méthode intégrale décrite précédemment [12].

Le calcul de l'activité à l'origine $C_{2,0}$ du ^{82}Br (35,9 h) se fait entre les temps 50 et 90 heures et celui de l'activité $C_{1,0}$ du ^{80}Br (4,4 h) entre les temps 20 et 44 heures. On attend 20 heures pour que l'activité ne soit plus trop forte et pour éviter ainsi des corrections trop importantes dues au temps de résolution de l'appareillage. De cette façon aussi, l'isomère de 18 mn du ^{80}Br est entièrement disparu au moment de la mesure.

Résultats expérimentaux.

Si le comportement chimique des deux isotopes est différent, on doit trouver un rapport d'activité

$$R = \frac{C_{1,0}\ (4,4\ h)}{C_{2,0}\ (35,9\ h)}$$

différent dans le liquide d'où on a éliminé le brome libre par passage sur alumine et dans celui qui n'est pas passé sur alumine.

Il est préférable d'exprimer les résultats par le rapport d'activités plutôt que par les rétentions car le rapport d'activités est obtenu à partir d'une seule expérience alors que la rétention nécessite la comparaison des résultats obtenus dans deux expériences différentes.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU DES RÉSULTATS

Non passé sur alumine			Passé sur alumine		
Activité en c/mn		R	Activité en c/mn		R
4,4 h	35,9 h		4,4 h	35,9 h	
—	—	—	—	—	–
101 984	2 288	44,6	52 283	613	85,2
101 845	2 467	41,3	57 489	758	75,8
116 462	2 531	46,1	45 707	896	92,0
123 005	2 543	48,3	58 194	771	75,5
109 198	2 423	45,0	69 452	1 018	68,2
$R_M = 45,0 \pm 1,0$			$R_M = 79,3 \pm 3,7$		
$R^*_\infty = 7,1$			$R_\infty = 12,6$		

(*) Le rapport des sections efficaces de la littérature est :

$$\frac{\sigma\ 4,4\ h}{\sigma\ 35,9\ h} = \frac{2,6\ b}{2,6\ b} = 1$$

Le fait que nous trouvons 7,1 est tout à fait expliqué par le calcul. En effet, le rayon béta du ^{82}Br (0,46 Mev.) est dans nos conditions expérimentales mesuré avec une efficience 7 fois moindre que celui du ^{80}Br (2,0 Mev.).

L'erreur sur le R_M est la déviation standard sur la moyenne calculée à partir des résultats expérimentaux.

Conclusions.

1. Le fait de trouver une différence implique que l'alumine retient différemment le brome libre ^{80}Br et ^{82}Br.

Cette différence dans le comportement chimique des deux isotopes ne peut être attribuée uniquement à la présence d'impuretés éventuelles. Ce ne sont pas les impuretés qui créent la différence, même si elles favorisent sa mise en évidence.

Ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats obtenus pour les isomères.

2. Quant à la cause qui produit cette différence elle semble résider dans un phénomène primaire. En effet, cette différence ne peut être due à la transition isomérique que subit le ^{80}Br (4,4 h) durant l'irradiation, puisque la mesure ne commence que 20 heures après la fin de celle-ci, et qu'à ce moment

le ^{80}Br (18 mn) formé directement ou par transition isomérique pendant l'irarradiation est disparu.

La raison profonde du comportement différent des isotopes ^{80}Br et ^{82}Br doit être cherchée dans les processus qui se succèdent après la capture du neutron : émission du gamma de capture directement ou en cascade, degré d'ionisation, recombinaison moléculaire, etc.

Il serait intéressant de poursuivre des recherches portant sur la charge et la vie moyenne des ions formés en cours d'irradiation.

* * *

Nous tenons à remercier l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires qui a permis cette recherche, ainsi que l'équipe du cyclotron, R. Keppenne et L. Piot, qui a réalisé les irradiations.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Capron, et E. Crèvecœur. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 1843.
(2) P. Capron et L. Gilly. — *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 805.
(3) D. Apers et P. Capron. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **2**, 219.
(4) P. Capron et E. Crèvecœur. — *J. chem. Phys.*, 1952, **49**, 29.
(5) P. Capron et E. Crèvecœur. — *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 1403.
(6) Croatto, Giacomello et Maddock. — *La ricerca scientifica Anno.*, 1952, **22**, 2.
(7) Milman et Shaw. — *J. chem. Soc.*, 1956, **412**, 2101.
(8) Hall et Sutin. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **2**, 184.
(9) Levey, et Willard. — *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 2301.
(10) Schuler. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 2027.
(11) Strain. — *Chromatographic Adsorption analysis, Interscience Publishers.*, Inc.
(12) Capron et Crevecoeur. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 29.

N° 30. — ACTION DE L'HYDROGÈNE ATOMIQUE SUR LES ÉLECTRODES POLARISÉES EN SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

S. D. LÉVINA et T. V. KALISCH

(Manuscrit reçu le 8.1 57*)*

SOMMAIRE

Les auteurs étudient, à l'aide d'un dispositif qu'ils décrivent, l'action de l'hydrogène chimique sur des électrodes, soit à l'état d'équilibre, soit sous tension. Dans le présent mémoire, ce travail expérimental se rapporte à des électrodes de nickel et de mercure dont le comportement s'avère être très différent vis-à-vis de l'hydrogène atomique.

Ce travail décrit l'application d'une nouvelle méthode pour l'étude de la surtension de l'hydrogène.

La méthode consiste à étudier l'action de l'hydrogène atomique, obtenu dans un dispositif externe, sur des électrodes se trouvant soit à l'état d'équilibre, soit sous tension.

L'introduction de l'hydrogène atomique dans la zone réactionnelle et l'étude de son comportement ultérieur présentent un intérêt capital, car les atomes H constituent le chaînon intermédiaire permettant d'obtenir l'hydrogène à partir des ions ou des molécules d'eau; de plus les différentes théories relatives au mécanisme de la surtension ne s'accordent guère sur le rôle des atomes d'hydrogène au cours de ce processus.

La figure 1 représente schématiquement le dispositif expérimental. Ce montage constitue un cycle fermé se composant de :

1° la cuve de polarisation A;

2° le tube générateur d'hydrogène B, équipé d'électrodes en aluminium;

3° une pompe à mercure C;

4° un système de flacons pièges D_1 et D_2 destinés à retenir la vapeur d'eau et les vapeurs de mercure.

Au cours des expériences, le cycle fermé que nous venons de décrire était parcouru par un mélange d'hydrogène et de néon (hydrogène, pression 0,5 à 0,7 mm de mercure; néon, pression 6 à 7 mm de mercure). Des mélanges correspondant à ces proportions avaient déjà été utilisées par Harteck et Rœder (1) pour étudier le comportement de l'hydrogène atomique dans les liquides.

Il n'est pas possible d'utiliser l'hydrogène pur à des concentrations supérieures à une pression de 1 mm de mercure par suite de la très grande vitesse de recombinaison des atomes H. Le néon est uniquement utilisé pour augmenter la pression totale du mélange gazeux ce qui lui permet de circuler dans le système malgré la pression hydrostatique du liquide et sa tension de vapeur. Le néon ne peut pas réagir avec l'hydrogène, de plus, par suite d'un certain nombre de ses propriétés particulières, ce gaz présente des avantages considérables sur les autres gaz inertes.

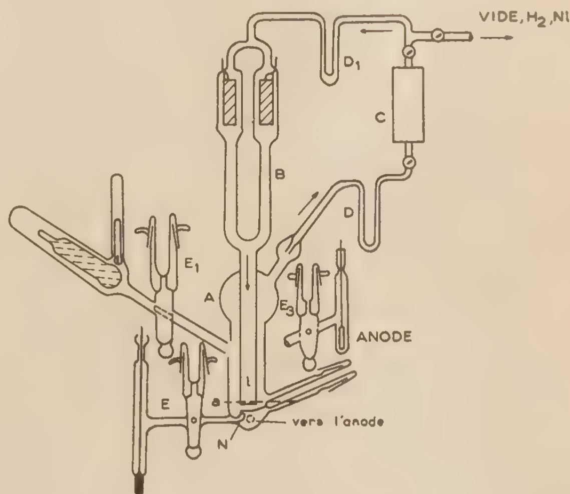


Fig. 1.

On sait, à la suite des travaux de Harteck et Stewart (2) que la recombinaison totale des atomes H se produit déjà lorsque ces derniers se trouvent à 10^{-4} cm au-dessous de la surface du liquide. Pour effectuer le présent travail il a donc été nécessaire de créer à la surface des électrodes une couche

de liquide extrêmement mince. Le problème a été résolu en réglant le dégagement du mélange gazeux de façon à obtenir des grosses bulles à la surface même de l'électrode.

L'électrode N se trouvait placée à une distance de quelques mm et au-dessous du tube d'admission du mélange gazeux *l*, le niveau du liquide se trouvant à quelques 5 mm au-dessus de l'extrémité du tube d'admission (*a*). De cette façon le mélange gazeux introduit dans le système sous forme de grosses bulles ne laissait plus à la surface de l'électrode qu'une couche liquide extrêmement mince.

Afin de réaliser l'étanchéité du dispositif sans risquer d'introduire de la graisse, nous avons mis au point des robinets d'un type particulier (E_1, E_2 et E_3) dans lesquels la graisse n'était utilisée que pour la partie supérieure. La partie évidée du robinet permettait l'introduction d'un mélange réfrigérant destiné à condenser les vapeurs grasses au moment de la mise sous vide du dispositif.

Au cours des expériences les robinets étaient légèrement mouillés par l'électrolyte choisi.

Les résultats expérimentaux concernant l'influence de l'hydrogène atomique sur le potentiel d'une électrode de nickel ou de mercure seront exposés plus loin (*).

La figure 2 représente l'influence de l'hydrogène sur le potentiel du nickel à l'état d'équilibre, c'est-à-dire sans passage de courant. En abscisses on a porté le temps en minutes, en ordonnée le potentiel de l'électrode (exprimée en mV) par rapport à une électrode à hydrogène.

Comme on le voit sur la courbe I de la figure 2, le potentiel de l'électrode était de — 550 mV par rapport à l'électrode à hydrogène. Sous l'action des atomes H le potentiel se déplace vers des valeurs négatives et atteint au bout de 20 mn une valeur de 45 mV plus négative que le potentiel de l'électrode d'hydrogène reversible. Au cours de certaines de nos expériences les déplacements négatifs sont encore plus importants (jusqu'à — 70 mV) les variations semblent dépendre du régime d'admission du mélange gazeux et de l'état de surface de l'électrode. Dans l'expérience correspondant à la figure 2, le déplacement du potentiel était de — 25 mV, relativement à l'électrode d'hydrogène. La même expérience a été recommencée avec un nouveau tube à dégagement qui, cette fois, n'avait pas été traité à l'acide phosphorique, alors que ce traitement était généralement effectué afin d'abaisser la vitesse de recombinaison des atomes d'hydrogène. Dans ces conditions le déplacement du potentiel du nickel vers des valeurs négatives augmentent avec la concentration des atomes d'hydrogène dans le mélange gazeux.

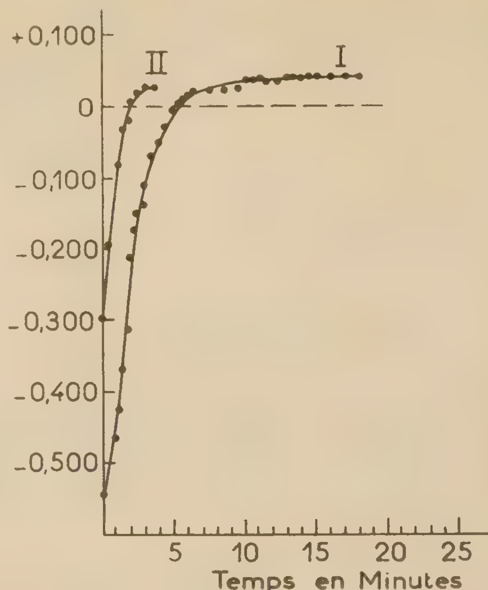


Fig. 2.

On sait que le nickel, en milieu basique, est capable de fonctionner comme une électrode à hydrogène dans les conditions habituelles, c'est-à-dire quand la solution est saturée en hydrogène moléculaire; l'introduction d'atomes H dans le milieu gazeux aboutit à leur ionisation à la surface de l'électrode d'après la réaction :



$$H_{ads} + OH^- \rightarrow H_2O + e \qquad (1)$$

ce qui entraîne un déplacement du potentiel vers des valeurs négatives. Au moment où l'on arrête l'arrivée d'atomes H, le potentiel du nickel varie en sens inverse.

La figure 3 représente la variation de la valeur de la surtension η en fonction du logarithme de la densité de courant (η — lgi) en présence d'atomes d'hydrogène (courbe II) et en leur absence (courbe I).

Les courbes ont été obtenues pour des valeurs de la densité de courant comprises entre 10^{-7} et 10^{-4} A/cm². La pente de la courbe $\Delta\eta/\Delta lgi$ est égale à 0,10 volt pour la partie inférieure de la courbe et à 0,12 volt pour la partie supérieure. La valeur obtenue pour la surtension est proche des valeurs de Lukowzew et Lévina ([3]). On voit d'après ces courbes que pour des valeurs de la densité de courant inférieure à 10^{-6} A/cm² (η = 100 mV) le passage des atomes H

(*) Le nickel utilisé était préparé comme suit : tout d'abord le métal était dégraissé au benzène puis on le faisait bouillir dans une solution de soude, ensuite on le lavait à l'eau bidistillée et on le réduisait dans un courant d'hydrogène à 400° C. Le métal ainsi préparé était ensuite conservé sous hydrogène.

Le mercure préalablement purifié était distillé sous vide à deux reprises et conservé sous vide en ampoules scellées. Au moment de l'utilisation l'ampoule était brisée à l'intérieur du dispositif.

provoque encore un certain déplacement du potentiel vers les valeurs négatives. Pour des valeurs de la densité de courant supérieure, les deux courbes se confondent pratiquement, on peut même observer un trés léger abaissement de la surtension au moment de l'action des atomes H sur l'électrode.

Il faut cependant remarquer que la première partie de la courbe n'est pas assez reproductible, pour certaines expériences on observait que la superposition des deux courbes se produisent aussi bien en présence qu'en l'absence d'atomes d'hydrogène et pour des valeurs encore plus faibles du courant de polarisation.

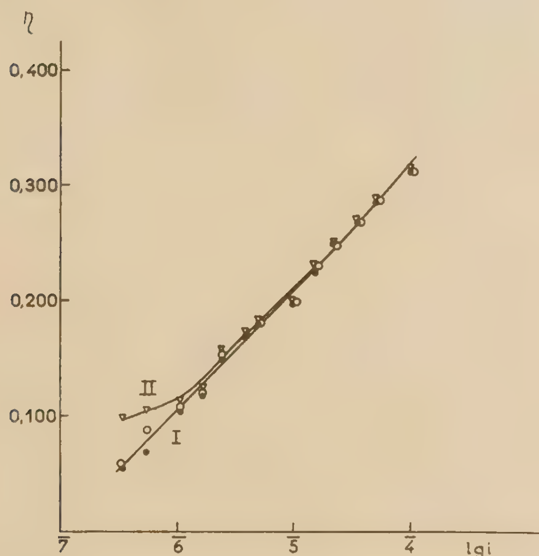


Fig. 3.

η logi I ○ dans le cas d'une électrode en Ni dans une solution de NaOH 1 N.
II ▽ en présence d'hydrogène atomique.
○ après arrêt du courant d'hydrogène atomique.

Ces faits permettent une conclusion préliminaire : la réaction (1) se produit sur le nickel avec une vitesse notable dans le cas des faibles surtensions et influence par conséquent la valeur du potentiel; au contraire, pour des valeurs élevées de η, la disparition des atomes H à la surface des électrodes (qui se fait soit par recombinaison soit par désorption électrochimique) se produit très vite alors que l'ionisation des atomes, H est ralentie au point de permettre de négliger les effets de la réaction (1)

Dans le cas du mercure, les choses ne se passent plus de la même façon. Les données expérimentales reproduites ci-dessous n'ont cependant jusqu'à présent qu'un caractère préliminaire car elles ont été obtenues dans des conditions opératoires moins rigoureuses que celles que nous venons de décrire.

Dans le cas du mercure, la surtension de l'hydrogène mesurée pour des densités de courant comprises entre 10^{-6} et 10^{-5} A/cm² était diminuée de 35 mV environ, dans les expériences effectuées avec admission d'atomes H libres.

L'action de l'hydrogène atomique peut être expliquée en admettant que la disparition de l'hydrogène de la surface du mercure s'effectue, ainsi que l'ont déjà supposé un certain nombre d'auteurs ([4,5]) par un processus de « désorption électrochimique ».

Le mécanisme de ce processus serait le suivant :

La molécule d'hydrogène ne provient pas de la recombinaison de deux atomes se trouvant à la surface de la cathode, mais de la combinaison d'un atome H avec un ion H^+ se trouvant en solution d'après la réaction :


$$H_{ads} + H^+ + e \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

Ainsi que l'ont montré Froumkine et ses collabotareurs ([6]) la probabilité d'une réaction conforme à l'équation (2) augmente au fur et à mesure que l'hydrogène atomique s'éloigne de la surface du mercure. Dans ce dernier cas, la formation d'hydrogène moléculaire par combinaison de deux atomes est en effet peu probable par suite de la très faible concentration des atomes d'hydrogène. Il en résulte que la vitesse du processus d'ionisation de l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode doit être extrêmement faible dans le cas des surtensions élevées et que par contre l'introduction d'atomes d'hydrogène dans la zone réactionnelle doit tout naturellement favoriser la réaction (2) et provoquer un déplacement du potentiel dans la région des valeurs plus positives; il se trouve que c'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

Un mécanisme voisin avait déjà été proposé par Horiuti et Okamoto ([7]) qui ont émis l'hypothèse d'une formation possible à la surface de la cathode d'un ion moléculaire H_2^+. Cet ion doit posséder la propriété de déplacer le potentiel cathodique vers des valeurs positives. Cependant ces auteurs n'ont pas encore réussi, même dans leurs travaux ultérieurs ([8,9]) à confirmer expérimentalement l'existence de l'ion H_2^+.

Weiss ([10]) a étudié l'action du rayonnement ultraviolet sur des solutions acides de fer divalent et expliquait les résultats obtenus par l'action de l'ion moléculaire H_2^+. C'est à l'action du même ion que Weiss attribue les phénomènes se produisant en solution au cours de la radiolyse ([11]).

Le travail que nous venons d'exposer constitue un préambule à l'étude des propriétés oxydantes et réductrices des atomes d'hydrogène aussi bien à la surface des électrodes qu'au sein des solutions étudiées.

Avant de terminer nous tenons à remercier le

Professeur A. N. Froumkine, membre de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S, qui nous a proposé le sujet de ce travail et qui n'a jamais cessé de s'intéresser à nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Harteck et E. Rœder. — *Z. phys. Chem.*, 1936, **178**, 389.
(2) P. Harteck et K. Stewart. — *Z. phys. Chem.*, A. 1937, **181**, 183.
(3) P. Lukowzew, S. Levina et A. Froumkine. — *Acta physicochimica, U.R.S.S.*, 1939, **11**, 21.
(4) T. Erdey-Hruz et M. Volmer. — *Z. phys. Chem.*, 1930, A **150**, 203.
(5) J. Heyrovsky. — *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, **44**, 499.
(6) A. N. Froumkine, Z. A. Jofa et V. S. Bagotsky. — *Journal de Chimie physique U.R.S.S.*, 1951, **25**, 1117; 1952, **26**, 1854.
(7) J. Horiuti et G. Okamoto. — *Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 1936, **28**, 231.
(8) J. Horiuti et K. Hirota. — *J. Res. Inst. Catalysis*, 1951, **2**, 1.
(9) J. Horiuti. — *J. Res. Inst. Catalysis*, 1952, **3**, 52.
(10) J. Weiss. — *Trans. Far. Soc.*, 1941, **37**, 464.
(11) T. Rigg, G. Stein et J. Weiss. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952 A **211**, 375.

N° 31 — OXYDATION DU MÉTHANE PAR DES ATOMES D'OXYGÈNE PROVENANT DE LA DISSOCIATION THERMIQUE DE L'OZONE

par N. A. KLEIMENOV, I. N. ANTONOVA, A. M. MARKEVITCH et A. B. NALBADIAN

[*Institut de chimie physique de l'Académie des Sciences de l'URSS, Moscou.*]

(*Manuscrit recu le* 8.1.57.)

SOMMAIRE

La présente étude démontre que, pour les températures comprises entre la température ambiante et 400° C, les produits d'oxydation du méthane en présence d'ozone sont constitués surtout par des peroxydes organiques. Il résulte de la courbe expérimentale donnant en % la quantité d'ozone dissocié en fonction de la température que la formation du peroxyde commence à la température où débute la dissociation de l'ozone. La formation de composés peroxydés est attribuée à l'action des atomes d'oxygène apparaissant au cours de la dissociation thermique de l'ozone.

On indique la suite probable des réactions au cours de l'oxydation du méthane.

L'ozone présente de l'intérêt en tant qu'initiateur de réactions chimiques, car il permet de réaliser une oxydation à une température relativement basse de 100° à 150° C.

Il a été montré dans quelques travaux se rapportant à l'oxydation du méthane et de ses homologues que ces hydrocarbures en présence d'ozone subissent une oxydation à des températures supérieures à 100° C; l'analyse des produits d'oxydation permet de déceler la présence d'aldéhydes, d'alcools, d'acides, de composés peroxydés à l'état de traces, ainsi que de produits d'une oxydation plus complète.

Briner et Carceller (1) d'une part, Briner, Dlabri et Paillard (2) d'autre part ont étudié l'oxydation du propane, du butane, du *n*-hexane et du *n*-heptane à des températures comprises entre 150° et 400° C. Ces auteurs ont constaté la présence, dans les produits de réaction, de quantités importantes d'aldéhydes, d'alcools, d'acides et ont démontré qualitativement la présence de composés peroxydés. Il a été prouvé en même temps que les aldéhydes et les alcools se forment d'autant plus facilement que la molécule de l'hydrocarbure est plus longue. Otto (3), Wartenberg, Muchlinski et Riedler (5), Wheeler et Blair (6) ont obtenu des résultats analogues.

On doit signaler toutefois que, dans le domaine des températures supérieures à 100° C dans lequel ont été éffectuées les recherches indiquées ci-dessus, l'ozone est instable; on doit donc s'attendre à la formation d'atomes d'oxygène dûs à la dissociation thermique de l'ozone. Nous pensons que l'action de l'ozone lors de l'oxydation d'hydrocarbures, en particulier du méthane, est liée à l'interaction des atomes d'oxygène et des hydrocarbures.

Ce mémoire est consacré à l'étude des résultats obtenus lors de l'oxydation du méthane en présence d'ozone. Le but de ces recherches a été la comparaison de la température du début de l'oxydation et de celle du début de la dissociation de l'ozone, afin de montrer d'une façon directe la présence d'atomes d'oxygène lors de cette réaction, ainsi que pour mettre en évidence la nature des produits initiaux les plus importants de la réaction.

L'étude a été effectuée dans un courant gazeux sous pression atmosphérique. On obtenait de l'ozone en faisant passer dans trois ozonateurs montés en série, sous 11 kV, de l'oxygène séché sur de l'acide sulfurique concentré.

On a utilisé du méthane ne contenant pas d'hydrocarbures supérieures, soigneusement épuré de gaz carbonique dans cinq laveurs contenant de la soude caustique et de la baryte et séché par de l'acide sulfurique concentré; ce méthane était mélangé ensuite avec de l'oxygène ozonisé. La vitesse d'apport des gaz était mesurée à l'aide de débitmètres.

Le mélange de méthane et d'ozone était envoyé dans un tube à réaction en verre, de 31,8 mm de diamètre intérieur, de 165 mm de longueur, placé dans une étuve électrique, dans laquelle on maintenait une température constante à ± 0,4° C près.

Les essais étaient effectués sous des débits de 400 cm^3/mn (*)(200 cm^3/mn de méthane et 200 cm^3/mn

(*) Dans les conditions normales de température et de pression.

d'oxygène) pour des températures allant de 100° à 400° C. La teneur en ozone était de 1,45 % en volume pour tous les essais.

Lorsque la température était basse (inférieure à 200° C), le mélange gazeux à la sortie du réacteur contenait une certaine quantité d'ozone non dissocié. A température plus élevée il n'y avait pas d'ozone dans les produits de réaction.

La concentration de l'ozone à l'entrée et à la sortie du réacteur était déterminée par iodométrie, c'est-à-dire que le courant gazeux traversait une solution à 5 % d'iodure de potassium. Une analyse des produits de réaction obtenus à basse température a mis en évidence des quantités de peroxydes organiques allant jusqu'à 0,3 %, dans l'ensemble du méthane traité, ainsi que du formaldéhyde.

La teneur en peroxyde des produits de réaction a été déterminée également par iodométrie. Dans ce cas, le courant gazeux sortant du réacteur barbote dans de l'eau distillée. L'eau absorbe non pas seulement les produits de réaction mais également une certaine quantité d'ozone.

Pour déterminer séparément la teneur en ozone, d'une part, et celle en peroxydes organiques dans les solutions, d'autre part, on a utilisé les différences des vitesses de réaction de l'ozone et des peroxydes organiques dans l'iodure de potassium, en milieu acide. Les essais effectués par les auteurs ont prouvé que la réaction de l'ozone est accomplie en 1 ou 2 mn, tandis que la réaction du peroxyde organique demande plusieurs jours. On a démontré en outre expérimentalement l'absence d'eau oxygénée dans les produits de réaction.

La figure 1 donne, d'après les résultats expérimentaux, le pourcentage d'ozone dissocié (courbe 1)

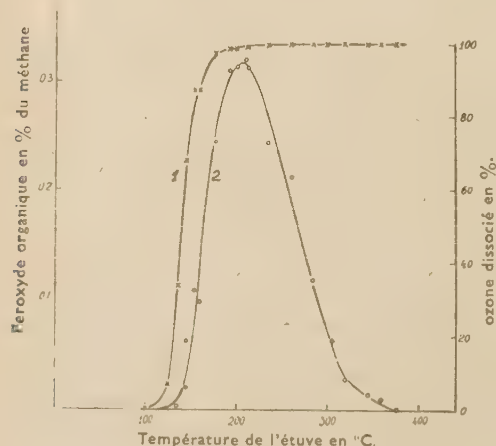


Fig. 1.

et la quantité de peroxyde formé (courbe 2) en fonction de la température. La courbe 1 montre que jusqu'à 100° ou 110° C, pour la vitesse donnée du courant gazeux, l'ozone ne se dissocie pratiquement pas. La courbe 2 prouve qu'une réaction notable, décelée par des méthodes analytiques usuelles, commence exactement à la température où débute la dissociation de l'ozone. Lorsque la température continue à augmenter, la quantité d'ozone dissocié augmente brusquement; lorsqu'elle atteint 200° C, la dissociation est pratiquement achevée. La formation de peroxyde continue également jusqu'à une température de 200° C, mais la quantité de peroxyde formé diminue ensuite, d'une façon continue, si la température augmente davantage. Des quantités importantes d'aldéhydes, ainsi que de composés plus oxygénés, commencent à apparaître dans les produits de réaction. Le fait que la température à laquelle l'ozone commence à se dissocier coïncide avec celle où débute l'oxydation du méthane confirme l'idée des auteurs selon laquelle la réaction d'oxydation des hydrocarbures plus lourds et, surtout, du méthane, est liée non pas à l'action directe de la molécule d'ozone sur la molécule de méthane, comme le supposent Otto, Wheeler et Blair, mais à la réaction des produits de dissociation de la molécule d'ozone, c'est-à-dire, évidemment, à l'action de l'atome d'oxygène sur la molécule de méthane.

Pour vérifier que des atomes d'oxygène se forment lors de la dissociation thermique de l'ozone, les auteurs ont utilisé un procédé d'identification de l'oxygène atomique à l'aide de l'oxyde d'azote [6], largement appliqué actuellement. En introduisant de l'oxyde d'azote dans la zone de réaction, on y a constaté une luminosité jaune verdâtre caractéristique de la réaction



$$NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu.$$

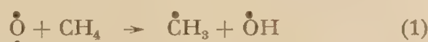
Enfin, l'hypothèse de la formation d'atomes d'oxygène est confirmée par les résultats concernant la dissociation thermique obtenus lors de l'étude effectuée par Markevitch et Kleïmenov (7).

Par conséquent, l'ensemble des résultats exposés plus haut nous fait conclure que l'atome d'oxygène représente le centre actif initial qui, en réagissant avec le méthane, conduit finalement à la formation du produit principal de la réaction qui est le peroxyde organique.

On a pu constater que les variations du rendement en peroxyde en fonction de paramètres tels que la composition, la durée de contact, la quantité du produit actif initial, présentent une grande analogie avec les phénomènes étudiés par A. Nalbadian et ses collaborateurs, lors de leurs travaux commencés en 1947, concernant l'oxydation photochimique, sensibilisée par du mercure, des hydrocarbures gazeux, oxydation dans laquelle le rôle de centres actifs initiaux est joué par des radicaux alkyles.

Cette analogie a amené les auteurs à conclure que les deux mécanismes d'oxydation à basse température en question ont un caractère commun, mais qu'ils sont déterminés par des centres actifs initiaux différents; il s'agit, dans le premier cas, du monoradical $\dot{C}H_3$, dans le second du biradical $\ddot{O}$

Ce caractère commun se comprend parfaitement si l'on se rend compte qu'au début, par suite de la réaction d'un atome d'oxygène avec le méthane, se forment deux monoradicaux. Une telle hypothèse est parfaitement naturelle, car il est impossible de se représenter une suite de réactions comportant des atomes d'oxygène, conduisant à la formation d'un peroxyde organique. La formation d'un peroxyde peut être expliquée par la suite de réactions élémentaires ci-dessous :


$$\ddot{O} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H \quad (1)$$


$$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_3O\dot{O} \quad (2)$$


$$CH_3O\dot{O} + CH_4 \rightarrow CH_3OOH + \dot{C}H_3 \quad (3)$$


$$CH_4 + \dot{O}H \rightarrow \dot{C}H_3 \quad (4)$$

L. V. Karmilov, N. S. Enikolopian et A. B. Nalbadian ont constaté la même séquence en ce qui concerne les réactions (1), (2) et (4) en analysant les résultats expérimentaux obtenus lors d'une étude cinétique de l'oxydation du méthane, à haute température, avec les oxydes d'azote utilisés comme catalyseurs.

Ainsi les faits observés au cours de la présente étude ont-ils conduit les auteurs à la conclusion suivant laquelle le biradical $\ddot{O}$ forme au cours de l'oxydation du méthane deux monoradicaux $\dot{O}H$ et $\dot{C}H_3$ qui déterminent la réaction en chaîne.

Cette conclusion est en accord avec l'opinion de N. N. Semenov exprimée dans son ouvrage intitulé « Sur quelques problèmes de la cinétique chimique et de la réactivité ».

En poursuivant la présente étude, l'un des auteurs, N. A. Kleïmenov, a effectué une recherche concernant l'oxydation d'hydrocarbures gazeux par des atomes d'oxygène se formant sous l'action de la lumière dans le domaine spectral de Schuman. Il a constaté, une fois de plus, que des peroxydes organiques s'y forment à titre de produits initiaux principaux. Ce résultat constitue une preuve supplémentaire du fait que dans la réaction de l'oxydation des hydrocarbures gazeux sous l'effet de l'ozone, le rôle de centres actifs est joué par les atomes d'oxygène.

Conclusions.

Lors d'une étude sur l'oxydation du méthane catalysée par de l'ozone, on démontre que :

1° les produits initiaux de la réaction sont des peroxydes organiques;

2° la formation du peroxyde est observée dès le début de la dissociation thermique de l'ozone. Lorsque les températures sont basses, de sorte qu'il n'y a pas de dissociation notable de l'ozone, la réaction d'oxydation n'a pas lieu;

3° la réaction observée est liée à l'action des atomes d'oxygène se formant au cours de la dissociation thermique de l'ozone.

On conclut que les porteurs de l'oxydation du méthane résultant d'une chaîne de réactions sont les monoradicaux $\dot{C}H_3$ et $\dot{O}H$ se formant lors de la réaction entre le biradical atome d'oxygène et le méthane, selon la formule


$$\ddot{O} + \dot{C}H_4 \rightarrow CH_3 + \dot{O}H$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Briner et J. Carceller. — *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 973.
(2) E. Briner, C. A. Dlabri et H. Paillard, *Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 95.
(3) M. M. Otto, — *Ann. chim. Phys.*, 1898, **13**, 109.
(4) H. Wartenberg, A. Muchlinsky et G. Riedler. — *Zeit. angew. Chem.*, 1924, **37**, 457.
(5) T. S. Wheeler, et E. W. Blair. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1922, **41**, 331.
(6) A. Geïdon. — *Spectroscopie et théorie de la combustion*, III, Moscou, 1950, p. 139.
(7) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopian et A. B. Nalbadian. — *J. Chim. phys. U.R.S.S.*, 1956, **30**, 798.
(8) A. B. Nalbadian, — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 1948, **22**, 1443.
A. B. Nalbadian. — *C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1949, **66**, 473.
N. V. Fok, B. B. Bereslavski, A. B. Nalbadian et V. J. Stern. — *C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1949, **67**, 449.
N. V. Fok, A. B. Nalbadian. — *C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1952, **86**, 589.
N. V. Fok et A. B. Nalbadian. — *C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1952, **85**, 1093.
A. B. Nalbadian. — *C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1953, **89**, 125.
N. V. Fok et A. B. Nalbadian. — *Problèmes de cinétique chimique, de catalyse et de réactivité, ed. Ac. Sc. U.R.S.S.*, Moscou, 1955, p. 219.
(9) N. N. Semenov. — « Sur quelques problèmes de cinétique chimique et de réactivité », *éd. Ac. Sc. U.R.S.S.*, Moscou, 1954, p. 133.

N° 32. — VIE MOYENNE DE L'AZOTE ACTIF.

par René AUDUBERT et Genevieve CALMAR

(Manuscrit reçu le 26.1.1957.)

SOMMAIRE

L'azote actif obtenue lors de la thermolyse des azotures possède une vie moyenne qui a été mesurée par circulation de l'azote devant des fenêtres de quartz grâce à des compteurs photoélectriques à Cu.

On trouve que la vie moyenne à basse pression (10^{-5} cm Hg environ) peut atteindre 40 s à 16 s suivant l'état de la paroi.

Généralités

Grâce aux compteurs photo-électriques de grande sensibilité on peut vérifier qu'un grand nombre de réactions chimiques s'accompagnent d'émissions de rayonnements ultraviolets. Cette photogénèse peut être dans de nombreux cas quantitativement analysée; elle revèle l'existence de désactivations correspondant à 150 000-160 000 cal/mol/g.

Les valeurs élevées de ces énergies ainsi que l'étude des spectres de ces émissions apportent à la connaissance de l'acte chimique élémentaire des données importantes qui permettent de préciser la cinétique intime de la réaction.

Parmi les nombreuses réactions qui ont été analysées grâce au compte-photons il faut citer la thermolyse lente des azotures, l'électrolyse des solutions aqueuses d'azotures alcalins et celle de l'acide azothydrique.

L'étude de l'intensité de ces émissions en fonction de la température permet d'atteindre les énergies d'activation du processus responsable de l'émission. Comme le montrent les nombres contenus dans la figure 1, on voit que l'énergie d'activation est indépendante du cation associé. Les énergies

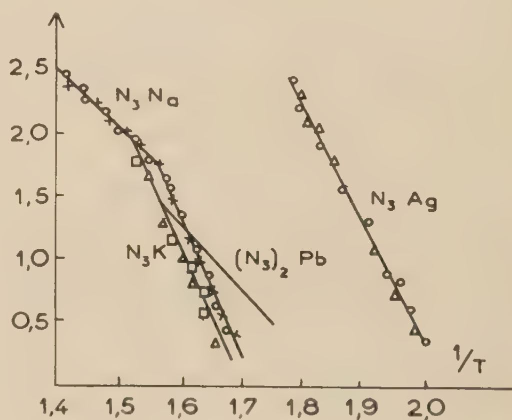


Fig. 1.

d'activation sont de l'ordre de 45 000 cal et 23 000 cal. D'autre part l'étude spectrale de ces émissions montre que tous ces processus possèdent le même spectre, caractérisé par 5 bandes :

TABLEAU I

Par thermolyse.

N_3 K	1 950 ± 25	2 150 ± 25	2 300 ± 25	2 400 ± 40	2 500 ± 40	2 600 ± 50
N_3 Na	1 975 ± 25	2 150 ± 25	2 300 ± 35	2 400 ± 40	2 500 ± 40	
N_3 Tl	2 000 ± 30	2 140 ± 25	2 290 ± 35	2 395 ± 40	2 500 ± 40	2 650 ± 50
N_3 Ag	1 940 ± 25	2 140 ± 28	2 295 ± 25	—	2 745 ± 40	2 650 ± 50

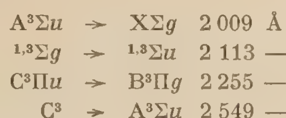
Par électrolyse anodique.

N_3 Na	1 990 ± 25	2 140 ± 25	2 280 ± 35	2 420 ± 35	2 550 ± 40	
N_3 H	1 950 ± 25	2 140 ± 25	2 300 ± 35	2 450 ± 35	—	2 600 ± 40

A partir d'un très grand nombre d'expériences on peut obtenir les chiffres moyens suivants :

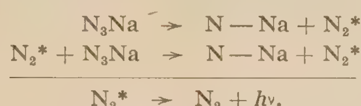
1 975 ± 25	2 150 ± 25	2 3000 ± 35
2 400 ± 40	2 550 ± 40	

Si l'on compare ces valeurs aux niveaux d'excitation électronique de l'azote données dans le tableau suivant, on peut conclure que la plupart des bandes d'émission correspondent à des excitations électroniques.



$$A^3\Sigma u \rightarrow X\Sigma g \quad 2\,009 \text{ Å}$$
$$^{1,3}\Sigma g \rightarrow {}^{1,3}\Sigma u \quad 2\,113 \text{ —}$$
$$C^3\Pi u \rightarrow B^3\Pi g \quad 2\,255 \text{ —}$$
$$C^3 \rightarrow A^3\Sigma u \quad 2\,549 \text{ —}$$

Aussi a-t-il paru naturel à l'un de nous d'admettre que l'émission serait due à la désactivation d'azote actif formé lors de la thermolyse de l'azoture. Par exemple la thermolyse de l'ozoture de sodium serait représentée par :



$$N_3Na \rightarrow N-Na + N_2^*$$
$$N_2^* + N_3Na \rightarrow N-Na + N_2^*$$
$$\overline{}$$
$$N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu.$$

La désactivation siège de l'émission serait alors l'acte final d'une chaîne relativement courte.

Cette conception est non seulement confirmée par l'existence d'énergies d'activations et de spectres communs à toutes ces substances mais encore par les données résultant de l'étude quantitative de la cinétique de ces thermolyses (1).

État métastable de l'azote actif :

On sait que l'azote est un élément qui se présente parfois sous forme instable à longue vie moyenne. C'est ainsi, en particulier, que Lord RAYLEIG, le premier, a montré que le passage de la décharge électrique dans une atmosphère d'azote normal à basse pression s'accompagne de la formation d'azote actif caractérisé par des propriétés particulières. Cet azote en se désactivant, émet une luminescence jaune orangée qui disparaît en fonction du temps. La vie moyenne de cette état métastable varie en fonction de la pression : elle est de 1 seconde sous 1 mm de Hg et de 150 s sous 0,05 mm de Hg. (2) D'autres formes d'azote actif ont été signalées : en particulier NEWMANN trouve que les rayons α communiquent à l'azote des propriétés différentes de celles de l'azote normal. (3)

En raison des facilités particulières qu'elle offrait, R. AUDUBERT et RACZ ont songé, pour déceler l'existence d'un état métastable de N_2 à l'électrolyse d'une solution de N_3Na.(4)

L'électrolyse était effectuée au moyen d'un contact tournant qui ouvrait et fermait le circuit périodiquement. Entre la cellule située au-dessus de l'anode se trouvait disposé un secteur à diaphragme entraîné par le même axe que l'interrupteur rotatif et qui, 2 fois par tour, démasquait synchroniquement le compte-photons avec un retard sur l'interruption du courant d'électrolyse (fig. 2).

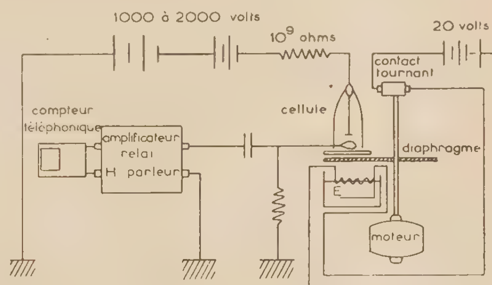


Fig. 2.

Dans ces conditions, en faisant tourner le dispositif, si la désactivation est instantanée, en régime stationnaire, la cellule ne devait déceler aucun rayonnement. Or, on observait au contraire une émission qui était en fonction de la vitesse de rotation et de l'angle de décalage.

La persistance de la luminosité ultraviolette après ouverture du courant d'électrolyse était la preuve de l'existence d'un état métastable du système émetteur, et il nous a paru logique d'attribuer cette propriété à l'azote activé résultant de l'électrolyse anodique, dont nous avons vu que la désactivation rend compte du spectre d'émission de la réaction photogénique.

Si l'on désigne par θ la vie moyenne apparente de (N_2^*), par n_0 et n les nombres de molécules activées à l'instant zéro et à l'instant t, on a :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \qquad (1)$$

Pour plus de clarté, considérons le diagramme représentatif du fonctionnement du dispositif (fig. 3).

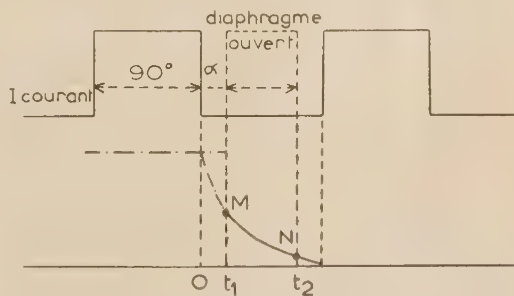


Fig. 3.

La courbe supérieure représente la variation du courant en fonction du temps, la courbe inférieure se rapporte à la variation du nombre de molécules

activées en fonction du temps, la portion en traits pleins M.N. correspond aux molécules activées dont l'émission par désactivation est décélable au photocompteur,

Pendant l'électrolyse il y a équilibre entre la natalité et la mortalité des molécules actives.

Par suite, l'émission, mesurée en courant continu est donnée par :

(2) $$\Delta N_0 = \frac{n_0}{\theta} \text{ où } \Delta N_0$$

désigne l'accroissement du nombre des décharges du compteur photoélectrique dans ces conditions pendant l'unité de temps.

Considérons maintenant le fonctionnement en électrolyse intermittente, avec 2 interruptions par tour et un diaphragme circulaire comportant deux ouvertures, l'intensité de l'émission pour chaque tour correspond à la désactivation dans l'intervalle de temps $t_2 - t_1$ en prenant pour origine des temps l'instant de l'ouverture du courant, on a donc, en tenant compte de (1) et en désignant par ΔN l'augmentation du nombre des décharges du compteur pendant l'unité de temps.

(3) $$\Delta N = 2\nu n_0 \left[\exp\left(-\frac{t_1}{\theta}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\theta}\right)\right],$$

ν désignant le nombre de tours; en tenant compte de (2)

(4) $$\frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 2\nu\theta\left[\exp\left(-\frac{t_1}{\theta}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\theta}\right)\right].$$

D'autre part, en exprimant t_1 et t_2 en fonction de l'angle de décalage α et de l'ouverture du diaphragme B

$$t_1 = \frac{\alpha}{2\pi\nu} \qquad t_2 = \frac{\alpha+\beta}{2\pi\nu}$$

on a enfin :

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 2\nu\theta\left[\exp\left(-\frac{\alpha}{2\pi\nu\theta}\right) - \exp\left(-\frac{(\alpha+\beta)}{2\pi\nu\theta}\right)\right].$$

Cette relation permet de déterminer θ en fonction des valeurs expérimentales de

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$$

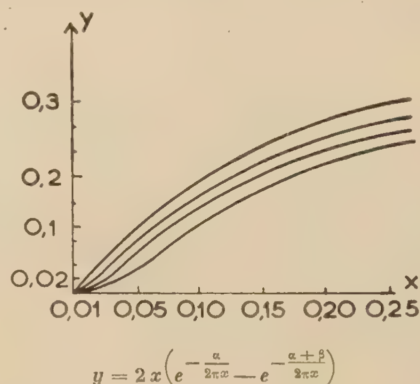
En effet posons

$$y = \frac{\Delta N}{\Delta N_0}, \quad x = \nu\theta$$

on a :

(5) $$y = 2x\left[\exp\left(-\frac{\alpha}{2\pi x}\right) - \exp\left(-\frac{(\alpha+\beta)}{2\pi x}\right)\right]$$

Pour déterminer θ à partir de cette relation, on construit des abaques représentant la variation de y en fonction de valeurs arbitraires données à x. A partir des valeurs expérimentales de $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$ et de ν on cherche celle des courbes pour laquelle la valeur calculée de θ est constante dans toute l'étendue du domaine étudié. On obtient ainsi du même coup la valeur de α dont la détermination expérimentale est fort incertaine.



$$y = 2x\left(e^{-\frac{\alpha}{2\pi x}} - e^{-\frac{\alpha+\beta}{2\pi x}}\right)$$

Fig. 4.

Le tableau suivant contient les résultats de 7 expériences correspondant à des conditions d'électrolyse différentes d'une solution 0,5 N de N_3Na.

La moyenne de ces résultats est $\theta = 2,5 \pm 0,2.10^{-3}$ second.

TABLEAU II

Expérience	Tension	Intensité	θ	α	
1	20 volts	1 amp	$2,50 \times 10^{-3}$ s	0°,1	
2	10 —	0,5 —	3,05 —	5°	
3	10 —	0,5 —	2,68 —	0°,5	
4	20 —	1,2 —	2,33 —	10°	β = 76°30
5	12 —	0,6 —	3,13 —	20°	
6	22 —	1,5 —	1,67 —	1°	
7	20 —	0,8 —	2,05 —	0°,1	

Ces valeurs ont été obtenues dans les conditions normales de température et de pression, il était donc intéressant au moyen de ce même dispositif de mesurer les vies moyennnes apparentes à différentes pressions. Un de mes collaborateur M. VER-

DIER se chargea de ce travail. Le tableau suivant donne les valeurs de la variation de la vie moyenne pour des pressions allant de 76 à 2 cm de mercure.

TABLEAU III

Solution Electrolytique	Pression	Gaz	Vie moyenne afférante	Erreur
—	—	—	—	—
0,05 n N_3Na	76,0	Air	2,5	± 0,1
—	76,0	—	2,5 —	± 0,1
0,1 n N_3Na	76,0	—	2,5 —	± 0,1
0,2 n N_3Na	76,0	—	2,5 —	± 0,1
0,01 n N_3H	76,0	—	2,5 —	± 0,1
0,02 n N_3Na	76,0	Azote	6,0 —	± 0,1
0,2 n N_3Na	76,0	hydrogène	6,1 —	± 0,1
0,2 n N_3Na	76,0	Air	2,5 —	± 0,1
0,2 n N_3Na	76	—	2,5 —	± 0,1
—	40,0	—	4,0 —	± 0,1
—	20,0	—	5,3 —	± 0,1
—	10,0	—	8,3 —	± 0,2
—	7,0	—	11,0 —	± 0,2
—	5,0	—	15,6 —	± 0,1
—	4,0	—	18,7 —	± 0,1
—	3,0	—	28,3 —	0,7
—	2,0	—	47 —	± 3

On voit, d'après ces données que la concentration de la solution n'a aucune influence sur la vie moyenne et que celle-ci augmente, comme on pouvait s'y attendre quand la pression diminue.

La présence d'hydroxylamine n'entraîne aucune modification bien que donnant lieu à une augmentation de l'intensité de l'émission. Par contre la présence d'azote et d'hydrogène qui ont une influence semblable mais beaucoup plus forte, donne lieu à une augmentation de la vie moyenne, ce qui n'est pas surprenant car ces gaz sont des éléments constitutifs de la molécule d'acide azothydrique avec laquelle ils peuvent réagir, en donnant très probablement des réactions par chaîne.[5]

Détermination de la vie moyenne vraie.

L'augmentation de la vie moyenne apparente dans un domaine de pression allant de 76 à 2 mm de mercure nous a amené à étudier cette même variation dans le domaine des basses pressions (10^{-5} cm Hg) dans l'espoir d'atteindre la vie moyenne vraie de l'azote actif.

Si la désactivation se fait sans intéractions on peut écrire :

$$-\frac{d(N_2^*)}{dt} = \frac{1}{\mathcal{T}}[N_2^*]$$

où $\mathcal{T}$ représente la vie moyenne vraie; cette relation conduit comme on le sait à l'expression :

$$[N_2^*] = [N_2^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\mathcal{T}}\right)$$

Mais il est certain que de nombreux processus de désactivation par intéraction peuvent également intervenir : désactivation par choc de deuxième espèce, par la paroi ou même, bien que moins probable, par choc de troisième espèce.

Si, pour simplifier, on considère uniquement des désactivations par choc contre les molécules neutres on peut écrire :

$$-\frac{d[N_2^*]}{dt} = \left(\frac{1}{\mathcal{T}} + K[N_2]\right)[N_2^*]$$

en supposant que l'expérience soit effectuée dans une atmosphère d'azote, on a donc :

$$[N_2^*] = [N_2^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right)$$

où θ désigne la vie moyenne apparente, on a par suite :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\mathcal{T}} + KP$$

P désignant la pression.

D'une manière générale on peut écrire :

$$-\frac{d[N_2^*]}{dt} = [N_2^*]\left(\frac{1}{\mathcal{T}} + \varphi(P)\right) \qquad \frac{1}{\theta} = \left(\frac{1}{\mathcal{T}} + \varphi(P)\right)$$

Nous verrons dans ce qui suit que les intéractions sont correctement représentées par une variation du second degré en fonction de la pression.

Dispositif expérimental.

Le principe de la méthode est extrêmement simple : il consiste à mesurer avec le compte-pho-

tons l'émission de l'azote actif à différentes fenêtres de quarts, F_1 F_2 F_3 (fig. 5) devant lesquelles passe

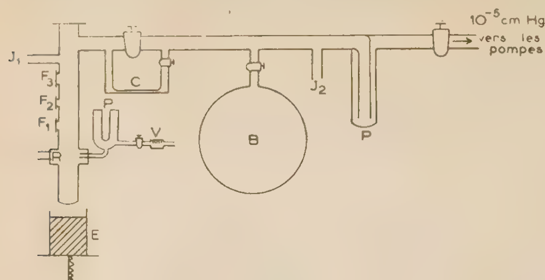


Fig. 5. — Pompe à palette jauge de mercure.

P_1 et P_2	Piège à air liquide.
R	Réfrigérant.
V	Vanne avec vis micrométrique.
E	Bain d'étain.
F_1 F_2 F_3	Fenêtres de quartz.
J_1 J_2	Jauges de Pirani.
C	Capillaire : 10 cm long, 4 mm D.
B	Ballon de 5 l.

à une vitesse connue l'azote actif résultant de la thermolyse de l'azoture d'argent. Une petite nacelle en pyrex contenant des quantités de N_3Ag comprises entre 10 et 20 milligrammes est introduite dans le tube laboratoire dont la partie inférieure est plongée dans un bain d'étain, la température étant maintenue constante entre 265 et 275° C à ± 2° grâce à un thermorégulateur. L'étude du rayonnement émis à 90° était mesurée au moyen de photo-compteurs à CuI (maximum de sensibilité : 2 300 Å). Grâce à une vanne micrométrique un entraînement gazeux (air, azote, oxygène, hydrogène, argon) était réalisé dont la vitesse était mesurée au moyen d'un débimètre C dont le capillaire avait un diamètre de 4 mm et une longueur de 10 cm. Les pressions P_1 et P_2 à l'entrée et à la sortie du débimètre étaient mesurées au moyen d'une jauge de Pirani. Si l'on désigne par r et l le rayon et la longueur du capillaire le débit est φ donné par :

$$\varphi = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta l}$$

par suite si s représente la section du capillaire la vitesse dans ce dernier est :

$$v = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta l s}$$

En désignant alors par V et S la vitesse dans le tube laboratoire et la section de celui-ci, on a :

$$V = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta l S}$$

Si I_1 et I_2 représentent les intensités de l'émission devant deux fenêtres, par exemple, distantes de h on a :

$$\log \frac{I_1}{I_2} = -0{,}4343 \frac{h}{V\theta},$$

ce qui donne pour la vie moyenne apparente :

$$\theta = \frac{0{,}4343 \times 8 \eta l h S}{\pi r^4 (p_1 - p_2) \log \frac{I_1}{I_2}}$$

Enfin en remplaçant les données de l'expérience par leur valeur numérique on a :

$$\theta = \frac{83}{(p_1 - p_2) \log \frac{I_1}{I_2}}$$

$h = 12$ cm ; $R = 1{,}5$ cm ; $l = 10$ cm ; $\eta = 1{,}7 \times 10^{-4}$; $r^4 = 1{,}9\ 10^{-3}$

Résultats expérimentaux.

Ces expériences que nous poursuivons depuis plusieurs années nous ont donné pendant longtemps des résultats incohérents jusqu'au jour où nous nous sommes rendus compte que l'état de la paroi devrait jouer un rôle essentiel. Tout d'abord nous

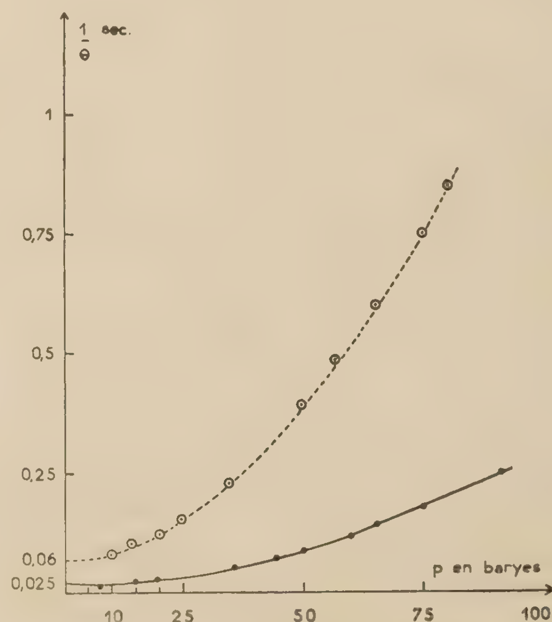


Fig. 6. — Vie moyenne de l'azote actif.
• Appareil nettoyé.
⊙ Appareil saturé d'argent.

avons modifié la surface de la paroi en plaçant dans le tube laboratoire soit des baguettes soit

des billes de verre, mais la régularité des résultats n'en a pas été, pour autant améliorée. Si l'on songe que la dissociation de l'azoture d'argent s'accompagne de formation d'argent qui se dépose sur la

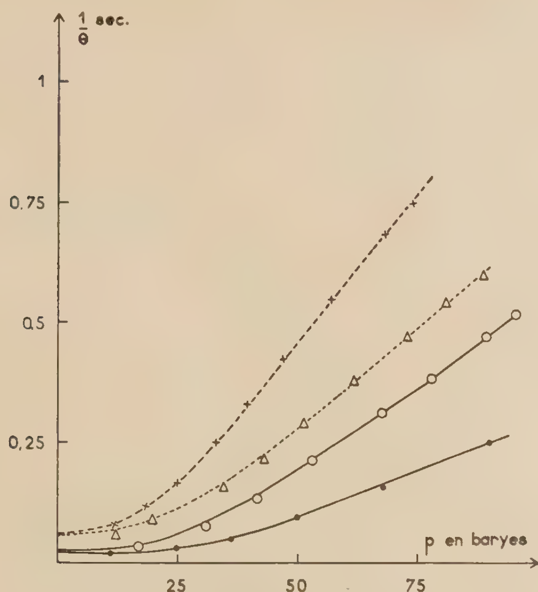


Fig. 7. — Variation de la vie moyenne en fonction de l'argenture du tube laboratoire.

• Appareil nettoyé.

○ △ Appareil dont les parois s'argentent.

× Appareil dont les parois sont saturés d'argent.

paroi, comme on peut le constater d'ailleurs, il était naturel de penser que ce dépôt pouvait jouer un rôle important dans le mécanisme de la désactivation.

Les expériences représentées sur les figures 6 et 7 et 8 *bis* mettent bien en évidence que les variations de $\frac{1}{\theta}$ avec la pression dépendent de l'état de la paroi.

D'une manière générale on constate que la vie moyenne apparente diminue plus vite avec la pression que ne l'exigerait une intéraction simple due à un choc de deuxième espèce et cette influence est d'autant plus grande que la paroi est elle-même plus tapissée d'argent. Quoi qu'il en soit les courbes représentant les variations de $\frac{1}{\theta}$ en fonction de la pression montrent que si l'on porte en abscisse le carré de la pression et en ordonnées $\frac{1}{\theta}$ on obtient dans tout le domaine étudié une droite (fig. 8 et 10); il en résulte que les faits expérimentaux satisfont ainsi que le montrent les courbes à la relation :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\mathcal{T}} + KP_2$$

On pourrait expliquer ces résultats soit en admettant une réaction chimique superficielle sur la

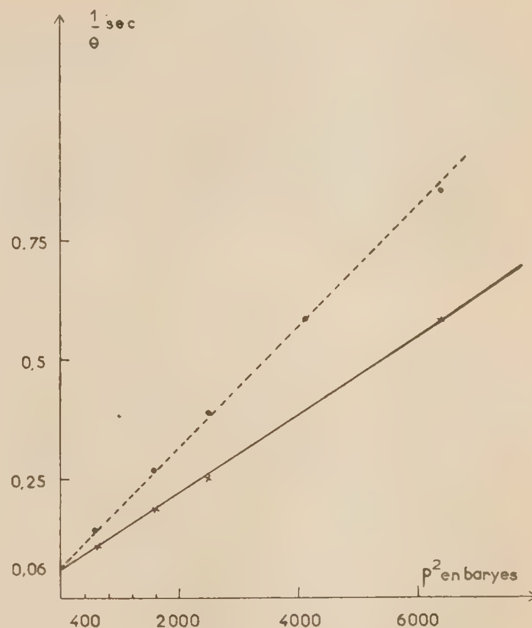


Fig. 8. — Mesure de la vie moyenne.

• 1 et 2 fenêtre.

× 2 et 3 fenêtre.

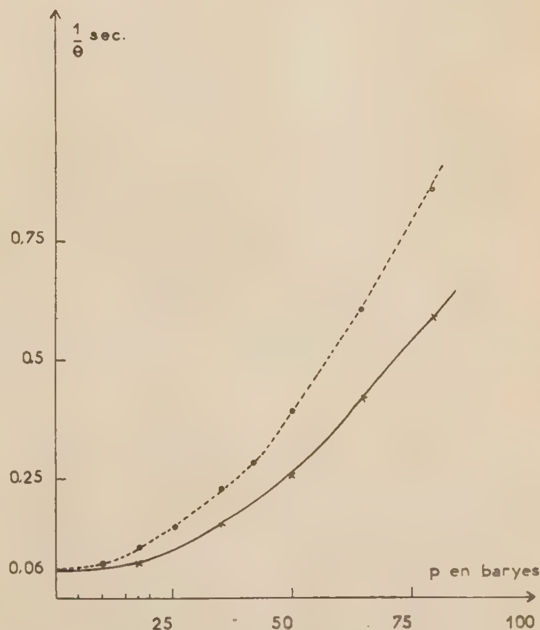


Fig. 8 *bis*. — Meusres de la vie moyenne.

• 1 et 2 fenêtre.

× 2 et 3 fenêtre.

paroi, soit en admettant une adsorption de l'azote sur la surface qui serait proportionnelle à la pression.

Ces résultats établissent que la vie moyenne vraie dépend elle-même de l'état de la paroi; sur une paroi fraîchement nettoyée $\mathcal{T} = 40$ s sur une paroi saturée en argent $\mathcal{T} = 16$ s.

L'influence des gaz est considérable; on constate que si la vie moyenne vraie est la même quel que soit le gaz dans lequel la thermolyse est effectuée, il n'en est pas de même de la vie moyenne apparente $\frac{1}{\theta}$ (fig. 9 et 10).

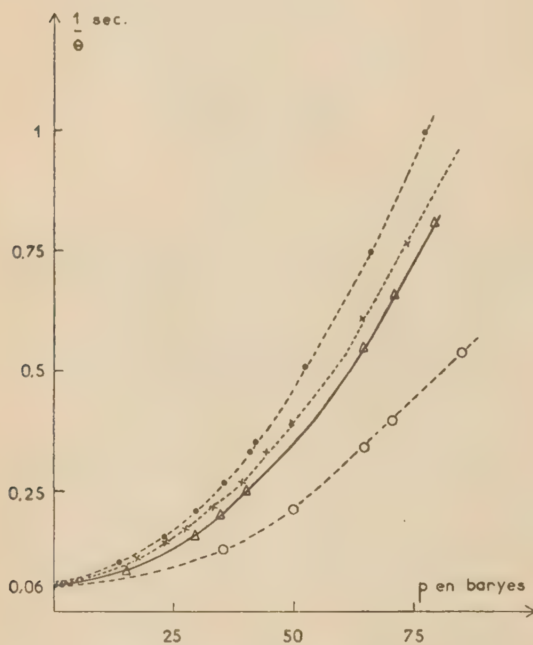


Fig. 9. — Variation de la vie moyenne fenonction de différents gaz.
• Argon.
× air.
△• azote.
○• hydrogène.

On vérifie que la vie moyenne apparente diminue quand on passe de l'hydrogène à l'azote, à l'air et enfin à l'argon. Mais quelle que soit la nature du gaz on vérifie toujours la relation : $\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\mathcal{T}} + KP_2$ ce qui montre que le rôle de la désactivation par la paroi doit être considéré comme essentiel.

Le fait que la vie moyenne vraie pouvait être considérée comme différente suivant que la paroi est fraîche ou saturée d'argent nous a naturellement conduit à étudier le spectre de l'émission dans des conditions de parois différentes.

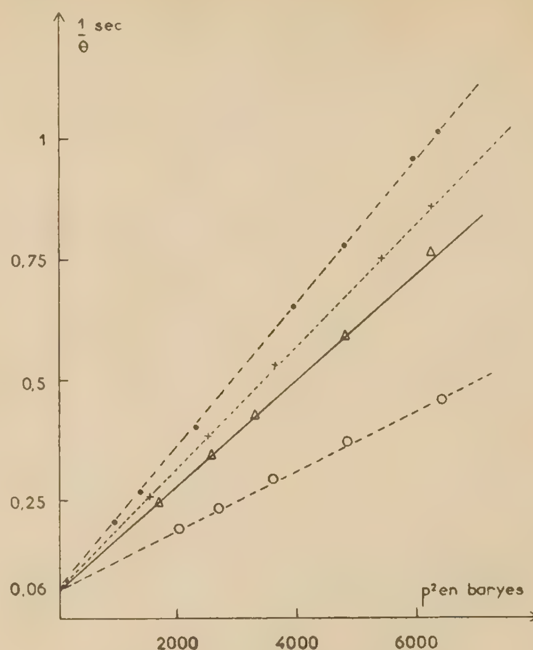


Fig. 10. — Variation de la vie moyenne en fonction des différents gaz.
• • Argon.
× × air.
• azote.
○ □ • hydrogène.

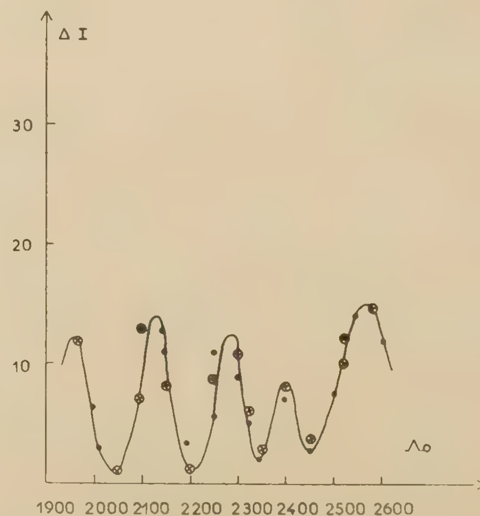


Fig. 11. — Spectre de l'azote actif. Appareil nettoyé.

Le spectre était mesuré en plaçant la face d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz devant

la 1re fenêtre du tube laboratoire c'est-à-dire à 90° de la direction du flux d'azote.

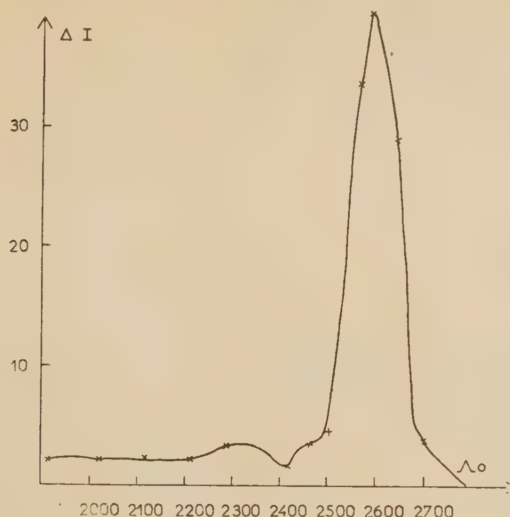


Fig. 12. — Spectre de l'azote actif.
Appareil dont les parois sont saturées d'argent.

Le photo-compteur à CuI étant disposé devant la fente de sortie du monochromateur, en tenant compte de la brillance spectrale de la cellule, mesurée

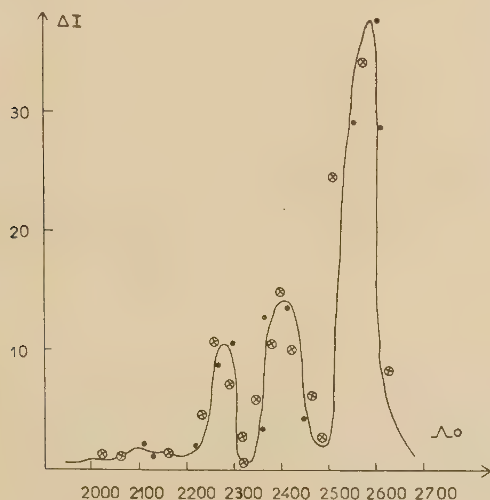


Fig. 13. — Spectre de l'azote actif.
Appareil dont les parois s'argentent.

préalablement, il est alors possible d'obtenir le tracé du spectre d'émission.

On constate que lorsque la paroi vient d'être nettoyée l'émission est caractérisée par 5 bandes dont les positions sont identiques à celles qui ont toujours été obtenues dans les études de thermolyse antérieures (fig. 11). Dans cet état la vie moyenne est comme nous l'avons vu de l'ordre de 40 s.

Mais si l'on effectue cette analyse spectrale, toujours dans les mêmes conditions, mais sur une paroi saturée d'argent, on constate que l'émission n'est plus caractérisée que par une seule bande voisine de 2 600 A (fig. 12). En réalité quand on suit l'émission spectrale en fonction de la quantité d'argent déposé sur la paroi on voit, comme le montrent les courbes 11, 12 et 13 que les différentes bandes correspondant aux niveaux les plus élevés disparaissent successivement pour ne laisser que la dernière. (6)

Conclusions.

Ces faits confirment donc que l'azote actif résultant de la thermolyse peut se trouver à différents niveaux d'excitation; chacun de ces derniers pouvant être caractérisé par des propriétés propres. En réalité le spectre résiduel obtenu lorsque la paroi est saturée ne comporte qu'une bande relative aux niveaux les plus excités; il est donc logique d'admettre que les molécules possédant les niveaux les plus faibles seraient les premières absorbées; mais ceci postule que la cinétique des échanges entre les divers niveaux est lente et négligeable; ce qui revient à admettre que chaque niveau correspondrait à un état moléculaire indépendant. Il est également possible de supposer que les molécules possédant les niveaux les plus élevés seraient les plus aisément fixées, mais dans ce cas les équilibres entre les différents niveaux devraient être considérés comme extrêmement rapides.

Enfin il est difficile de trouver une explication simple de la variation de $\frac{1}{\theta}$ avec le carré de la pression; ni l'adsorption par la paroi ni le rôle de la surface de celle-ci ne permettent d'en rendre compte, il semble préférable de chercher la raison d'une telle variation dans l'existence d'une réaction superficielle portant principalement sur les radicaux NAg dont l'existence est postulée par la dissociation en chaîne qui rend compte à la fois des données de la photogénèse et de celles de la cinétique globale.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Audubert. — *Structure moléculaire.* Volume en l'honneur de V. Henry, Liège, 1948.
R. Audubert. — *C. R.*, 1936, **202**, 406.
R. Audubert et Muraour. — *C. R.*, 1937, **204**, 431.
(2) Strutt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1910, 84, 23, 66.
Strutt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1911, 85, 219.
(3) Newmann. — *Nature*, 1922, 109, 7949.
(4) R. Audebert et C. Racz. — *Bul. Soc. chim.*, 1940, 7, 907.
(5) E. Verdier. — *C. R.* 1946, **222**, 731.
(6) R. Audebert et G. Calmar. — *C. R.* 1957, **245**, 349,.

N° 33. — ACTIONS OXYDANTES DES ULTRASONS SUR L'EAU EN PRÉSENCE DES GAZ RARES

par R. O. PRUDHOMME

[*Institut Pasteur, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 13.2.57.)

SOMMAIRE

On sait que les phénomènes d'oxydation accompagnant le passage des ultrasons dans un milieu aqueux, ne nécessitent pas la présence de l'oxygène dissous. Ils se produisent aussi en présence d'azote ou des gaz rares. Dans ce dernier cas, on trouve que la quantité d'eau oxygénée formée par ultrasonnation de l'eau pure croît d'un gaz à l'autre dans l'ordre : He, Ne, A, Kr, Xe. Cette augmentation va dans le même sens que la diminution du potentiel d'ionisation de ces gaz et que l'accroissement de leur solubilité dans l'eau. Ce fait est favorable à l'hypothèse de la formation de radicaux libres oxydants, par ionisation. Par contre, les quantités d'eau oxygénée trouvées ne sont pas en rapport avec les γ des gaz utilisés. Ceci est en contradiction avec l'hypothèse de l'apparition des radicaux libres par effet thermique des ultrasons. On remarque aussi que le rendement en eau oxygénée en mesure d'oxygène est plus faible qu'en présence d'A, Kr, Xe, ce qui est contraire à l'hypothèse encore répandue de l'« activation » de l'oxygène dissous dans les effets oxydants des ultrasons.

Les actions oxydantes des ultrasons sur l'eau ou les solutions aqueuses sont apparues aux expérimentateurs dès qu'ils ont possédé des émetteurs suffisamment puissants. Elles ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études (1, 2, 3, 4, 5).

Parmi ces actions, la formation d'eau oxygénée par irradiation de l'eau pure est un phénomène relativement facile à étudier grâce à la simplicité de son dosage. C'est pourquoi nous avons choisi l'apparition de ce corps comme test des actions oxydantes dans ce travail.

On sait que les actions oxydantes (ou réductrices) ne s'observent que si l'irradiation ultrasonore est accompagnée de cavitation gazeuse, c'est-à-dire en présence de gaz dissous (2). Cependant, si ces gaz sont l'hydrogène ou le gaz carbonique rien ne se produit (2, 4).

De nombreux auteurs (6, 5, 8, 9) ont pensé que cette formation d'eau oxygénée ou de radicaux oxydants était dûe à une « activation » de l'oxygène dissous. Nous avons déjà montré et d'autres auteurs aussi (2, 4, 10) qu'il n'en était rien. Pour cela nous opérions sur des solutions entièrement désoxygénées par des méthodes déjà décrites (2) et sur lesquelles nous reviendrons.

D'autre part, nous avons vu (2) que si la présence d'oxygène n'était pas nécessaire, celle de l'eau était indispensable. C'est ainsi que du tétrachlorure de carbone ou du benzène irradiés à l'état pur ne subissent aucune transformation, alors qu'en présence d'eau, ces corps sont attaqués (2). C'est l'eau qui, par sa dissociation, joue le rôle primordial et ce sont les radicaux issus de cette dissociation qui sont les facteurs oxydants. On peut imaginer le mécanisme suivant :



$$HOH \rightarrow H + OH \qquad (1)$$

Ces radicaux peuvent :

— se recombiner :



$$H + OH \rightarrow HOH \qquad (2)$$



$$H + H \rightarrow H_2 \qquad (3)$$

— se combiner entre eux :



$$OH + OH \rightarrow H_2O_2 \qquad (4)$$

ou :



$$OH + OH \rightarrow H_2O + O \qquad (5)$$

— réagir directement sur le corps dissous.

De plus, les produits des réactions (4) et (5) déjà oxydants peuvent réagir entre eux pour former d'autres radicaux oxydants tels que HO_2.

Comment se produit cette dissociation? Deux hypothèses s'affrontent :

1° L'hypothèse de FRENKEL (11) reprise par plusieurs auteurs (2, 4, 5, 10) :

Il y aurait formation de charges électriques sur les parois des bulles de cavitation au moment de leur formation et de leur pulsation (bulles pulsantes) lorsqu'elles entrent en résonance quand leur taille atteint le diamètre critique.

Il se produit des microétincelles ou des microeffluves à l'intérieur des bulles. Ces décharges à

travers les cavités doivent conduire à de fortes densités locales d'électrons de faible énergie, c'est-à-dire de faible parcours et donnent lieu au mécanisme de dissociation de l'eau tel qu'il est décrit ci-dessus. Les radicaux formés à partir des ions du solvant seraient concentrés autour des cavités. La répartition de ces radicaux est comparable à celle obtenue avec les rayons α. D'ailleurs, on a déjà montré ([2, 12, 13]) que les actions chimiques des ultrasons se rapprochent de celles des rayons α.

2° L'autre hypothèse consiste à admettre l'apparition de températures locales élevées dûes à la compression adiabatique des bulles au moment du passage de l'onde de compression. Lord Rayleigh ([14]) a calculé ces pressions et a obtenu des chiffres considérables. Cependant expérimentalement Haller ([15]) les a trouvées de l'ordre de 300 atmosphères. Cet effet thermique donnerait lieu à la dissociation de la vapeur d'eau provoquant l'apparition des radicaux oxydants ([16, 17]). Nous verrons tout à l'heure que cette façon de voir ne paraît guère vraisemblable.

Nous nous excusons de ce rappel que nous croyons nécessaire pour la bonne compréhension de la suite.

Dans un travail antérieur ([2]), dans le but de montrer que l'oxygène dissous n'était pas nécessaire à la formation d'eau oxygénée nous avions opéré, après plusieurs dégazages sous vide de l'eau, en présence d'azote ou d'argon. Ces gaz étaient nettoyés de leur oxygène restant par passage (en les divisant sur bougies Chamberland L_3) à travers deux colonnes de 1,50 m de hauteur, l'une de pyrogallol potassique, l'autre d'hydrosulfite de sodium. Dans ces conditions, nous nous sommes aperçus que la quantité d'eau oxygénée formée était plus petite dans l'azote que dans l'oxygène, mais par contre elle était beaucoup plus grande lorsque l'on opérait sous argon (*).

Nous nous sommes alors demandé ce qu'il adviendrait lorsque l'on opérerait en présence des différents gaz rares : He, Ne, A, Kr, Xe. Tel est l'objet de ce travail.

I. — Techniques.

a) Nous avons utilisé les gaz rares provenant de la Société l'Air Liquide, spectroscopiquement purs. (Lorsque nous nous sommes aperçus que l'argon S (1/200 000 d'oxygène) donnait les mêmes résultats que l'argon spectroscopiquement pur, nous l'avons utilisé).

On sait que dans les expériences concernant les actions physicochimiques des ultrasons, en plus de la puissance acoustique elle-même et de la fréquence de nombreux facteurs peuvent influer sur les résultats, par exemple : la position du vase-expérience par rapport à l'émetteur, la température, la hauteur du liquide soumis à l'irradiation, la saturation du liquide en gaz, etc... ([4, 18, 19, 20]). Ceci d'ailleurs explique les divergences trouvées par les différents auteurs.

(*) Günther avait déjà observé ce phénomène (Dahlemer wissenschaftliches Kolloquium 1947).

Dans le but d'éviter les erreurs expérimentales d'un gaz à l'autre, nous nous sommes placés dans les conditions rigoureusement identiques.

C'est ainsi que la cloche contenant le liquide à irradier est maintenue une fois pour toutes dans le bain ultrasonore par un système de fixation à vis (fig. 1). Un système de robinets à 2 voies, fixé à la cloche par un rodage, permet le dégazage du liquide et son regazage avec le gaz choisi. Un manomètre à mercure relié à la cloche sert à ramener la pression à la pression atmosphérique (fig. 2). Le prélèvement du liquide pour le dosage de l'eau oxygénée se fait par pipettage, en enlevant le système de robinets à 2 voies. La cloche est soigneusement rincée à l'eau entre deux essais et remplie à nouveau pour une nouvelle expérience sans en changer la position.



Fig. 1.

Le fond de la cloche devant résister à la pression

pendant les dégazages sous vide, est formé d'une lame de quartz à la résonance, de même épaisseur que le quartz émetteur, donc transparente aux ultrasons.

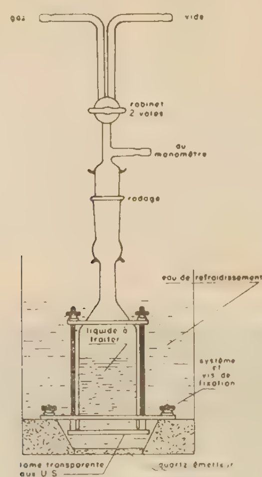


Fig. 2.

La cloche contient 50 cm³ d'eau bidistillée. Le dégazage est fait par ébullition sous vide pendant 10 mn et regazage au gaz choisi. Cette opération est répétée trois fois. La saturation en gaz est assurée en quelques instants par le puissant geyser dû à la pression de radiation. Toutes nos expériences ont été faites à la pression atmosphérique.

Le système est soumis à un faisceau ultrasonore de 960 KHz (quartz piezo-électrique) d'une puissance acoustique totale de 90 W. Cette puissance est vérifiée et maintenue constante grâce à un milliampèremètre thermique placé entre le quartz et la terre et étalonné en watts acoustiques par une méthode calorimétrique ([18]).

La température, maintenue constante pendant la durée des expériences par une circulation d'eau qui permet en même temps la transmission du faisceau ultrasonore, a été dans nos essais comprise entre 20° et 27°, mais toujours la même pour chaque série des différents gaz rares.

Après une irradiation de 30 mn, on dose l'eau oxygénée formée par le réactif titanique et lecture de l'absorption à 4 100 Å (spectrophotomètre de Beckman) par rapport à une courbe étalon ([21]).

II. — Résultats.

Voici les résultats que nous avons obtenus (moyenne de 10 expériences). Nous avons porté sur ce même tableau différentes constantes physiques des gaz rares pour permettre certaines comparaisons. Nous avons mis dans une colonne à part les rendements obtenus avec l'air, l'azote et l'oxygène.

L'examen de ce tableau nous suggère les remarques suivantes :

— On voit tout d'abord que les quantités d'eau oxygénée formée dans l'air et l'oxygène sont moins élevées que dans l'argon, le krypton et le xénon. Ce fait, est contraire à l'opinion encore quelquefois admise que l'oxygène dissous est nécessaire à l'apparition de l'eau oxygénée. Par contre, le rendement est plus faible avec l'hélium et le néon. En ce qui concerne l'azote où le rendement est aussi très faible, on peut penser que c'est la formation d'acide nitreux qui décompose l'eau oxygénée formée.

— Si l'on compare les quantités d'eau oxygénée et le potentiel d'ionisation des gaz rares, on voit que celles-ci augmentent avec la diminution de ces potentiels. Ce fait est très favorable à l'hypothèse de Frenkel pour la formation des microétincelles à l'intérieur des bulles de cavitation.

— Le rendement en eau oxygénée croît avec la solubilité des gaz utilisés. Or, on sait que l'intensité de la cavitation (c'est-à-dire, non seulement le seuil de cavitation, mais aussi le nombre de bulles) est d'autant plus grande qu'il y a de gaz dissous (jusqu'à une certaine limite cependant, comme avec le gaz carbonique).

— Par contre, le rapport γ des chaleurs spécifiques n'a pas de rapport avec l'eau oxygénée formée. Par exemple, avec l'hélium, on obtient 21 fois moins de ce corps qu'avec l'argon qui a le même γ que l'hélium. Or, s'il s'agissait de phénomènes thermiques dûs à la compression adiabatique de la bulle, les températures locales obtenues devraient varier dans le même sens que γ donc aussi les rende-

Gaz utilisés	He	Ne	A	Kr	Xe	Air	O_2	N_2
H_2O_2 en γ/cm³	1 (*)	7	21,5	24	27,5	8	13,5	2,5
Potentiel d'ionisation en électrons-volts	24,58	21,56	15,75	14,00	12,13		12,5	15,51
Solubilité en cm³ par L. d'eau à 20°	13,8	14,7	37,9	73	110,9	29,18	31,6	23,3
Poids atomiques	4,00	20,18	39,9	83,8	131,3			
$\gamma = \frac{Cp}{Cv}$	1,65	1,64	1,65	1,69	1,67			

(*) Les quantités d'eau oxygénée formée en présence d'He et de Ne étant à la limite des quantités dosables, nous avons augmenté le temps d'irradiation, puis divisé le résultat pour le ramener à une irradiation de 30 mn.

ments en eau oxygénée. Ce fait rend l'explication thermique des actions oxydantes des ultrasons peu vraisemblable (*).

En résumé, cet ensemble d'expériences est favorable à la théorie de FRENKEL à savoir l'existence de microdécharges à l'intérieur des bulles de cavitation gazeuse et montre une fois de plus que l'oxygène dissous n'intervient pas dans les actions chimiques des ultrasons.

(*) En chauffant pendant 6 h une solution d'iodure de potassium en tube scellé à 250°, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'apparition d'iode. De même l'eau traitée dans les mêmes conditions ne donne pas lieu à la formation d'eau oxygénée (3).

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. BERGMANN. — *Der Ultraschall. Hirzel*, édit. Zurich. 1945 (bibliographie générale).
(2) R. O. PRUDHOMME et P. GRABAR. — *J. chim. Phys.*, 1949, **46**, 323.
(3) R. O. PRUDHOMME. — *Thèse de Doctorat d'Etat*, Paris, 1954
(4) A. WEISSLER. — *J. Acoust. Soc. amer.*, 1953, **25**, 651 et *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, n° 1, **47**, 22.
(5) O. LINDSTRÖM. — *J. Acoust. Soc. amer.*, 1955, **27**, 654.,
(6) H. BEUTHE. — *Z. Physik. Chem.*, A, 1933, **163**, 161.
(7) H. GORH et H. SCHULTES. — *Angew. Chemie*, 1936, **49**, 420.
(8) J. LOISELEUR. — *C. R. Ac. Sci.*, 1944, **218**, 876.
(9) L. SOLOWJEWA. — *J. Colloïdes U.R.S.S.*, 1939, 5, 289,
(10) M. HAISSINSKI et A. MANGEOT. — *Il Nuovo Cimento.* 1956, **10**, vol. 4, 1086.
(11) J. FRENKEL. — *Acta Physico Chim.*, *U.R.S.S.*, 1940, **12**, 317.
(12) M. HAISSINSKI et R. O. PRUDHOMME. — *J. chim. Phys.*, 1950, **47**, 925.
(13) N. MILLER. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 546.
(14) RALEIGH (Lord). — *Phil. Mag.*, 1917, **34**, 94.
(15) P. HALLER. — *Schweiz. Banzeit.*, 1933, **101**, 243.
(16) V. GRIFFING, M. E. FITZGERALD, D. SETTE et F. FOX. — Rapport à l'Université Catholique des U.S.A. Washington, 1953.
(17) V. GRIFFING. — *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 939.
(18) R. G. BUSNEL et D. PICARD. — *J. chim. Phys.*, 1953, **50**, 102.
(19) A. DOGNON et Y. SIMONOT. — *J. chim. Phys.*, 1953, **50** 94.
(20) A. DOGNON et Y. SIMONOT. — *J. chim. Phys.*, 1955, **52** 486.
(21) P. BONNET-MAURY. — *C. R. Ac. Sci.*, 1944, **218**, 117

N° 34. — PHOTOGENÈSE ULTRAVIOLETTE PAR IRRADIATION ULTRASONORE DE L'EAU EN PRÉSENCE DES GAZ RARES

par R. O. PRUDHOMME et Mme TH. GUILMART

[*Institut Pasteur. Paris et Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne.*]

(*Manuscrit reçu le* 13.2.57.)

SOMMAIRE

L'intensité de l'émission UV de l'eau par irradiation ultrasonore en présence de gaz rares va en croissant comme pour les actions oxydantes depuis l'He où elle est très faible jusqu'au Xe où elle est relativement très intense. La sonoluminescence visible suit la même règle. En présence d'O_2 ces émissions sont moins intenses que dans A, Kr, et Xe. Il y a corrélation entre la production d'eau oxygénée, la sonoluminescence et la photogénèse ultraviolette. On peut penser que cette dernière est due aux microdécharges qui se produisent à l'intérieur des bulles de cavitation ou aux photons produits lors de la recombinaison des radicaux OH entre eux. Les deux phénomènes peuvent aussi coexister. L'étude du spectre d'émission reste à faire pour trancher la question.

Dans un travail antérieur, l'un de nous en collaboration avec BUSSO (1) a montré que le passage d'ultrasons (suffisamment intenses pour provoquer la cavitation gazeuse) dans l'eau, s'accompagne d'une émission ultraviolette (sonophotogénèse ultraviolette). Trop faible pour être mise en évidence avec des spectrographes même de très grande ouverture, elle n'est décelable que par l'emploi des photocompteurs à iodure de cuivre du Professeur AUDUBERT (4).

Ce phénomène suit les mêmes règles que la sonoluminescence c'est-à-dire qu'il ne se manifeste plus si l'on opère en présence d'hydrogène ou d'un corps à haute tension de vapeur (éther, acétone...) ou de gaz carbonique.

Dans ce premier travail, nous nous étions aperçus que, comme la sonoluminescence, la photogénèse ultraviolette était plus intense en présence d'argon qu'en présence d'air et même d'oxygène. Celà est à rapprocher du rendement plus fort en eau oxygénée lorsqu'on opère avec l'argon à la place d'air ou d'oxygène. D'ailleurs, on sait que la sonoluminescence et les actions chimiques des ultrasons vont de pair (2).

Ces 3 faits : augmentation de la luminescence et de la photogénèse dans l'argon, augmentation du rendement en eau oxygénée dans certains gaz rares, parallélisme entre les actions chimiques et la luminescence, nous ont incité à étudier la photogénèse ultraviolette et la sonoluminescence en présence des gaz rares.

I. Techniques.

1. Les mêmes techniques que celles décrites dans le travail précédent (3) ont été utilisées pour cette étude (dégazage, regazage, mesure et constance de l'intensité ultrasonore).

Seule la cloche a été modifiée. Elle comporte une fenêtre latérale en quartz par laquelle on observe l'émission (fig. 1). Elle est placée de telle sorte que le fond de quartz transparent aux ultrasons plonge



Fig. 1.

dans le bain ultrasonore. Son refroidissement est assuré par un fort courant d'eau arrivant sur la

partie supérieure. Elle est remplie d'eau bidistillée jusqu'à une hauteur de 2 cm en-dessus de la fenêtre. En effet, c'est dans cette région, sous le geyser, que se localise le maximum d'émission.

La fréquence utilisée est 960 K Hz. avec une puissance acoustique totale de 90 W.

2. La photocathode à iodure cuivreux (4) (fig. 2) est placée devant la fenêtre de quartz, dans une

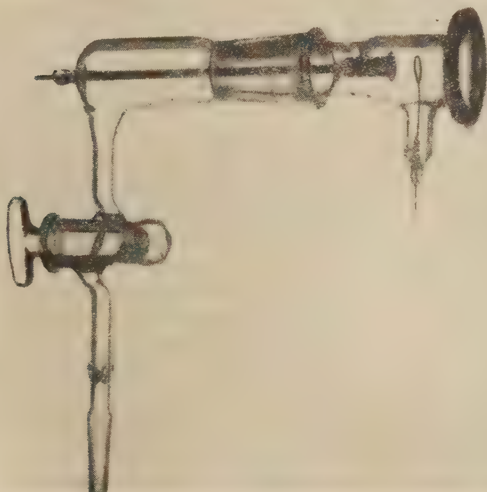


Fig. 2.

position immuable pour chaque série d'expériences (fig. 3). Elle est reliée à une source à haute tension

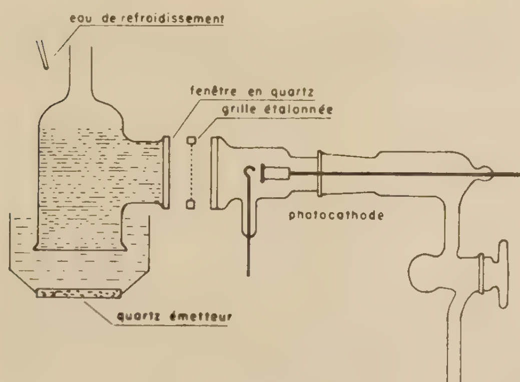


Fig. 3.

stabilisée (800 à 1 500 V suivant les cas) et à un système de comptage de décharges (fig. 4). Elle fonctionne comme un compteur de Geiger, mais sensible au rayonnement ultraviolet. La sensibilité spectrale de cet appareil s'étend de 1 900 Å à 2 800 Å avec un maximum accentué vers 2 300 Å. Avant chaque expérience, on détermine sa sen-

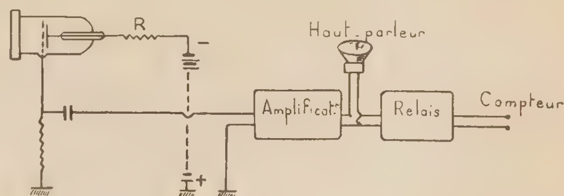


Fig. 4.

sibilité c'est-à-dire le nombre de coups donnés au compteur par minute en l'illuminant à plusieurs longueurs d'ondes (tube de Challonge à hydrogène et monochromateur). Après chaque expérience on fait à nouveau cette détermination pour s'assurer de la constance de la photocathode pendant le temps de l'expérimentation. De plus, on ne doit pas soumettre la photocathode à un rayonnement trop intense, car le nombre de coups donnés au compteur n'est plus proportionnel à l'intensité reçue. Dans la pratique on ne doit pas dépasser 700 coups minute.

Dans certains cas d'émissions intenses (krypton, xénon) ou si l'on emploie une cellule particulièrement sensible, on doit interposer entre la fenêtre de la cloche à ultrasons et la fenêtre de la photocathode des grilles étalonnées pour diminuer l'intensité incidente et la ramener à une valeur compatible avec une mesure correcte.

D'autre part, on doit tenir compte des corrections à faire sur le compteur qui donne toujours un chiffre trop faible lorsque le nombre de coups minute croît (*).

Enfin, on obtient en l'absence de tout rayonnement, des décharges spasmodiques dont le mécanisme est encore mal connu (effet de pointe, radioactivité, rayons cosmiques, etc...) dont on doit retrancher le nombre des résultats observés.

II. Résultats.

Ces données sont le résultat d'une série d'expériences qui ont duré plus de deux années. En effet, les conditions dans lesquelles elles ont pu être exécutées sont particulièrement pénibles et délicates car il faut s'assurer de la constance des différents facteurs concernant d'une part les ultrasons

(*) Une courbe de correction a été faite par le Service d'Études des Télécommunications.

et d'autre part, la photocathode et son système de comptage.

Nous nous sommes aperçus tout d'abord que l'émission pour un gaz donné n'est pas régulière. Elle va en diminuant en fonction du temps pour arriver à se stabiliser.

Si on arrête l'ultrasonation pendant un certain temps, par exemple 10 mn et que l'on irradie à nouveau, on trouve un nombre de décharges qui diminue en fonction du temps pour arriver au même palier que dans la première irradiation. Cependant, le chiffre de départ est moins élevé que la première fois.

Par exemple avec l'argon :

Temps en mn	Nombre de coups/mn	Après 10 mn d'arrêt nombre de coups/mn
—	—	—
1	360	280
2	330	260
3	310	250
4	290	250
5	275	250
6	255	252
7	255	
8	255	
9	260	
10	250	

Les courbes de la figure 5 représentent ce phénomène. L'une est relative à l'argon, l'autre à l'air.

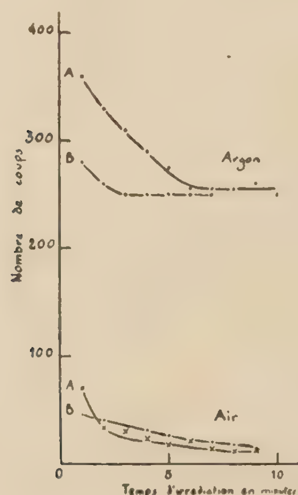


Fig. 5.

Les courbes A correspondent aux valeurs trouvées aussitôt après regazage et les courbes B aux valeurs obtenues après 10 mn d'arrêt d'irradiation.

On peut expliquer cette décroissance de la façon suivante : après le regazage avec le gaz choisi l'eau est saturée en gaz dissous, la cavitation est très intense d'où forte émission. Le passage des ultrasons dégaze le liquide d'où diminution de la photogénèse jusqu'au moment où il y a équilibre entre le dégazage ultrasonore et le regazage par le geyser. C'est à ce moment que l'on observe le palier. Quand on arrête l'irradiation pendant un certain temps, le liquide se regaze lentement et lorsque l'on ultrasonne à nouveau on observe le même phénomène de décroissance mais à un niveau moins élevé au départ.

Pour comparer le photogénèse en fonction des différents gaz la mesure de l'émission est faite à partir du moment où le palier est atteint. On compte le nombre de coups minutes pendant un certain temps et on en fait la moyenne. Pour chaque série d'expériences, on commence par mesurer l'émission dans l'argon, puis on remplace l'eau irradiée par la même quantité d'eau « neuve » et après dégazage et regazage avec le gaz choisi on fait une mesure. Ensuite, on refait une mesure avec l'argon pour s'assurer de la constance des résultats.

Il est nécessaire de changer l'eau après une expérience, et non de changer simplement le gaz dissous. En effet, la formation d'eau oxygénée et surtout (avec l'air et l'azote) celle de composés oxygénés de l'azote, amène une absorption ultraviolette de l'eau qui peut entacher d'erreurs les résultats enregistrés par la photocathode. C'est aussi pour cette raison que l'on ne doit pas faire des mesures trop longues (pas plus de 30 mn) avec la même eau.

Le nombre de coups minute de chaque gaz est ainsi comparé au nombre de coups minute pour l'argon. Voici les moyennes de nos résultats :

$$\frac{A}{He} = 54 \qquad \frac{A}{Ne} = 3 \qquad \frac{A}{Kr} = 0{,}3 \qquad \frac{A}{Xe} = 0{,}1$$

Si l'on prend l'hélium comme donnant un coup par minute on trouve les chiffres suivants :

$$He = 1 \quad Ne = 18 \quad A = 54 \quad Kr = 180 \quad Xe = 540$$

On voit tout de suite l'intensité considérable de l'émission dans le krypton et surtout dans le xénon.

Nous avons voulu comparer les chiffres avec ceux observés dans l'air, l'azote et l'oxygène. Malheureusement, si les résultats obtenus dans les gaz rares sont constants aux erreurs d'expériences près, ceux que donnent l'air, l'azote et l'oxygène le sont moins pour des raisons que nous ignorons encore, mais on peut les chiffrer approximativement aux valeurs suivantes :

$$Air = 20 \qquad O_2 = 35 \qquad N_2 = 45$$

Sans attribuer de valeur exacte à ces chiffres, on peut toutefois affirmer que l'oxygène donne

une émission plus faible que l'argon mais plus forte que l'air. Contrairement à notre attente, l'azote nous a toujours donné une valeur plus forte que l'oxygène.

Si comme pour la formation d'eau oxygénée, on compare la photogénèse ultraviolette des gaz rares à leurs différentes constantes physiques, on peut remarquer :

— que plus le potentiel d'ionisation est faible, plus la photogénèse est intense;

— que l'émission va en croissant avec la solubilité des gaz;

— que le rapport des chaleurs spécifiques des gaz n'est pas en relation avec l'intensité de la photogénèse.

Nous avons aussi observé la sonoluminescence. Malheureusement, nous ne pouvons donner de chiffres car nous l'avons estimée visuellement après un séjour de 10 mn à l'obscurité. Très faible dans l'hélium, faible dans l'air, plus forte dans l'oxygène, elle devient si intense dans le krypton et le xénon qu'on peut la voir directement sans obscurité totale. En un mot, elle semble parallèle à la photogénèse ultraviolette.

Il faut aussi remarquer le parallélisme frappant qui existe pour les gaz rares entre la photogénèse, la sonoluminescence et la formation d'eau oxygénée. Les trois phénomènes suivent la même évolution. Par contre, lorsqu'il s'agit de l'azote on voit que la quantité d'eau oxygénée ne correspond pas à ce à quoi l'on pourrait s'attendre étant donné la valeur relativement élevée de la photogénèse.

Le tableau suivant résume ces résultats. (Nous y avons ajouté les rendements en eau oxygénée à titre indicatif).

Le graphique de la figure 6 montre d'une façon frappante le parallélisme entre la photogénèse ultraviolette, la sonoluminescence, le rendement en eau oxygénée et les potentiels d'ionisation ainsi que la solubilité des gaz rares.

Si l'on admet l'hypothèse très vraisemblable de Frenkel ([5]) on peut imaginer la sonoluminescence comme l'émission visible des décharges électriques à travers les bulles de cavitation. Ceci est admis par presque tous les auteurs à l'exception de quelques-uns qui la considèrent comme un phénomène de chimiluminescence ([6]).

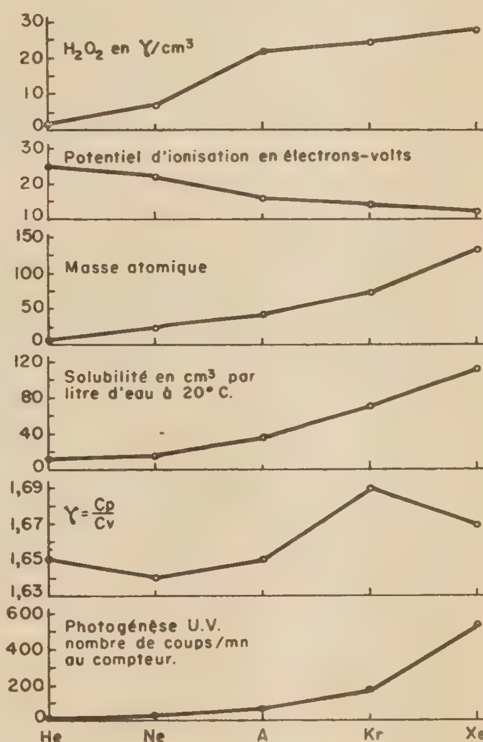


Fig. 6.

Gaz utilisés	He	Ne	A	Kr	Xe	Air	O_2	N_2
Photogénèse U.V. Nombre de coups/mn au compteur	1	18	54	180	540	20	35	45
Sonolumniscence	±	+	+++	++++	+++++	+	++	±
H_2O_2 en γ/cm^3	1	7	21,5	24	27,5	8	13,5	2,5
Potentiel d'ionisation en électrons-volts	24,58	21,56	15,75	14,00	12,13		12,5	15,51
Solubilité en cm³ par L. d'eau à 20°	13,8	14,7	37,9	73	110,9	29,18	31,6	23,3
Poids atomiques	4,00	20,18	39,9	83,8	131,3			
$\gamma = \frac{Cp}{Cv}$	1,65	1,64	1,65	1,69	1,67			

Comment peut-on envisager le mécanisme de la photogénèse ultraviolette? Il semble logique d'admettre que cette émission n'est que le prolongement

dans le spectre ultraviolet, du spectre visible des microdécharges.

Cependant, on peut aussi imaginer qu'elle est dûe à l'émission de photons produits à la recombinaison des radicaux OH entre eux pour former l'eau oxygénée. Ces bandes d'émission ont des longueurs d'onde bien déterminées. Seule l'étude du spectre d'émission ultraviolet permettra de discriminer ces deux hypothèses. Cependant, il n'est pas impossible non plus que les deux phénomènes coexistent c'est-à-dire qu'en plus d'un fond d'émission dû aux microdécharges il apparaisse des bandes caractéristiques des émissions de recombinaison des radicaux OH.

Le fait d'une photogénèse plus intense avec l'azote qu'avec l'oxygène peut, peut-être, s'expliquer en admettant qu'il y a une forte émission de photons au moment de la combinaison de l'azote et des radicaux OH pour former des composés oxygénés de ce gaz.

Nous avons déjà commencé l'étude du spectre avec un monochromateur en quartz de très grande ouverture. La fente d'entrée est placée devant la fenêtre de quartz de la cloche à ultrasons et à la fente de sortie on dispose une photocathode. Les expériences sont en cours mais s'avèrent déjà très délicates.

Il reste encore pour approfondir ce phénomène à étudier l'action de la pression, de la température, du pH, etc... et l'influence des substances qui fixent directement les radicaux OH, sans formation d'eau oxygénée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. O. Prudhomme et H. R. Busso. — *C. R. Ac. Sci.*, 1952, **235**, 1486.
(2) R. O. Prudhomme et P. Grabar. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 323 (Bibliographie sur les actions chimiques des ultrasons).
R. O. Prudhomme. — *J. chim. Phys.*, 1949, **46**, 318. (Bibliographie sur la sonoluminescence).
(3) R. O. Prudhomme. — *J. Chim. Phys.*, Ce numéro p. 332.
(4) R. Audubert et Van Doormaal. — *C. R. Ac. Sci.*, 1933, **194**, 1124.
R. Audubert et O. Riethmuller. — *C. R. Ac. Sci.*, 1934, **200**, 289.
R. Audubert. — *Contribution à l'étude de la structure moléculaire*, p. 262-274. Desoër edit., Liège 1947.
(5) J. Frenkel. — *Acta Physico-Chim., U.R.S.S.*, 1940, **12**, 317.
S. Bresler. — *Acta Physico-Chim., U.R.S.S.*, 1940, **12**, 323.
(6) V. Griffing et D. Sette. — *J. of Chem. Physics.*, 1955, 23, 503.

REMARQUES SUR LA RADIOLYSE DES MÉLANGES DE SOLVANTS ORGANIQUES EN PRÉSENCE DE DIPHÉNYLPICRYLHYDRAZYLE (DPPH)

par Lucien BOUBY et Adolphe CHAPIRO

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 8.3.57.)

Dans un travail antérieur nous avons exposé nos premiers résultats obtenus dans l'étude de la radiolyse des mélanges binaires des composés organiques en présence de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) [1]. Nous avions trouvé en particulier que le rendement radiochimique en radicaux libres du mélange ($G_R^{mélange}$) n'était généralement pas une fonction linéaire de la composition de ce dernier mais que l'on observait des phénomènes de « protection » et de sensibilisation. Dans les trois systèmes étudiés : benzène-acétate de méthyle, acétate de méthyle-chloroforme, chloroforme-benzène, les points expérimentaux obtenus tant en présence d'air que sous vide se plaçaient sur des courbes régulières, de forme variable selon le couple de solvants. Toutefois nous avions obtenu une valeur abérrante pour le G_R du mélange renfermant 90 % d'acétate de méthyle et 10% de benzène, irradié en présence d'air; le point expérimental se plaçant en dessous de la courbe interpolée et même en dessous de la droite obtenue en joignant les valeurs des G_R des deux composants purs. M. le Professeur Burton, de l'Université de Notre-Dame, a attiré notre attention sur la possibilité de l'existence d'une anomalie sur cette courbe analogue à celles qu'il avait observées lui-même en étudiant la luminescence induite par irradiation γ dans différents mélanges de solvants en présence d'oxygène [2, 3, 4]. Aussi avons-nous repris l'étude de ce système en examinant de plus près le domaine de concentrations correspondant à des teneurs en acétate de méthyle comprises entre 5 et 40 %.

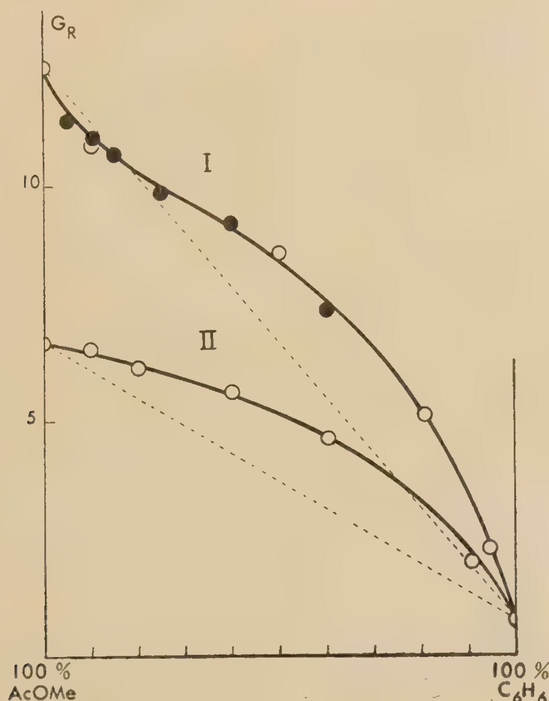


Fig. 1. — Variation du rendement radiochimique G_R (rapporté à $G_{Fe^{+++}} = 15,5$) en fonction de la composition en volume du mélange acétate de méthyle-benzène.
Courbe I : irradiations en présence d'air.
Courbe II : irradiations sous vide.
Cercles blancs : résultats antérieurs (1).
Cercles noirs : résultats du présent travail.

La figure 1 représente la variation des $G_R^{mélange}$ (recalculés pour $G_{Fe^{+++}} = 15,5$) en fonction de la composition du mélange pour des solutions irradiées en présence d'air (courbe I) et sous vide (courbe II). Le « point abérrant » obtenu antérieurement en présence d'air se place bien sur la courbe. Celle-ci présente un point d'inflexion et coupe la droite en pointillés qui joint les G_R des deux composants purs. Il y a donc un « effet de protection » de l'acétate de méthyle par le benzène si l'irradiation est effectuée en présence d'air mais ce phénomène n'apparaît pas sous vide. Nous voyons d'autre part que contrairement à ce qui se produit pour les mélanges benzène-chlororofome [1], les courbes obtenues en présence d'air et sous vide n'ont pas la même forme.

Ces résultats sont à rapprocher des observations de Burton et collaborateurs qui ont étudié le phénomène d'extinction de luminescence dans les mélanges binaires de cyclohexane et de benzène.

En portant l'intensité de la luminescence induite par irradiation γ en présence d'air en fonction de la concentration du mélange ces auteurs ont obtenu des courbes présentant un minimum pour les faibles teneurs en benzène.

Pour des irradiations sous vide la courbe ne présentait aucune « anomalie » et la luminescence était plus intense. Il existe donc un parallélisme frappant entre les résultats du présent travail et les résultats de Burton et collaborateurs. Ces auteurs ont interprété leurs observations en admettant que l'oxygène était capable soit de désactiver certains des états excités primaires du benzène ([2, 3]) soit d'intervenir dans certains des processus de transfert des charges qui précédent la luminescence induite ([3, 4]).

Nos propres résultats montrent que le benzène exerce en présence d'oxygène un « effet protecteur » plus grand sur l'acétate de méthyle que sous vide. Cela pourrait s'interpréter par une exaltation du processus de transfert d'excitation vers le benzène, mais ceci serait opposé aux observations de Burton.

On voit donc qu'il est difficile pour le moment de tirer une conclusion sur la nature des processus de transfert d'énergie qui se produisent au cours de la radiolyse des mélanges de solvants organiques. Des expériences sont en cours pour essayer de préciser nos connaissances dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Bouby et A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 645.
(2) M. Burton, P.J. Berry et S. Lipsky. — *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 657.
(3) P. J. Berry et M. Burton. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1969.
(4) P. J. Berry, S. Lipsky et M. Burton. — *Trans. Farad. Soc.*, 1956, **52**, 311.

CONFÉRENCE INTERNATIONALE SUR LES RADIO-ISOTOPES DANS LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Informations générales

Une Conférence internationale sur les radio-isotopes dans la recherche scientifique aura lieu à Paris du 16 au 27 septembre 1957. Cette conférence est convoquée par l'Unesco à la suite de consultations avec le Secrétariat des Nations Unies et les Institutions spécialisées intéressées, notamment l'Organisation mondiale de la santé, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture et l'Organisation météorologique mondiale.

Les sujets devant être traités au cours de la conférence ainsi que les autres détails d'organisation ont été définis avec l'aide d'un groupe de consultants qui s'est réuni à l'Unesco les 14 et 15 janvier 1957. Ce groupe était constitué par les personnalités suivantes : C.D. Coryell (Etats-Unis d'Amérique), Ch. Fisher (France), F. M. Gomes (Brésil), T. Hamada (Japon), C. Jech (Tchécoslovaquie), A.S. Rao (Inde), I.D. Rojanshy (U.R.S.S.), H. Seligman (Royaume-Uni), V.S. Vavilov (U.R.S.S.), ainsi que par des représentants de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (R.A. Silow), de l'Organisation mondiale de la santé (I.S. Eve), de l'Organisation météorologique mondiale (P.J. Meade) de et l'Organisation européenne pour la recherche nucléaire (A. Lundby).

Programme

Séances plénières

1. Progrès récents dans les techniques de mesure (y compris l'autoradiographie et le comptage à faible intensité).
2. Progrès significatifs dans la production des radio-isotopes (y compris les sources intenses, les isotopes difficiles à obtenir, etc...).

Section 1.

Les radio-isotopes dans les sciences physiques

1. Utilisation des radio-isotopes dans la physique de l'état solide.
2. Utilisation des radio-isotopes dans les autres recherches physiques.
3. Utilisation des radio-isotopes dans la chimie physique.
4. Utilisation des radio-isotopes dans la chimie analytique.
5. Utilisation des radio-isotopes dans la chimie organique.
6. Utilisation des radio-isotopes dans la géophysique, la géologie et l'archéologie (y compris la météorologie et l'océanographie).
7. Utilisation des radio-isotopes dans la recherche métallurgique.
8. Utilisation des radio-isotopes dans les méthodes de recherche industrielle.

Section 2.

Les radio-isotopes dans les sciences biologique

1. Utilisation des radio-isotopes dans la biochimie (y compris la biochimie végétale et la photosynthèse).
2. Utilisation des radio-isotopes dans la physiologie animale et humaine.
3. Utilisation des radio-isotopes dans les recherches sur la nutrition animale et humaine.
4. Utilisation des radio-isotopes dans la recherche fondamentale médicale et pharmaceutique.
5. Utilisation des radio-isotopes dans la physiologie végétale.
6. Utilisation des radio-isotopes dans la recherche agronomique (y compris la nutrition des plantes et la fertilité du sol, et les recherches sur les insecticides et les fongicides).
7. Utilisation des radio-isotopes dans les recherches zoologiques et écologiques (y compris l'entomologie, la biologie des mers et des eaux douces).

La participation à la conférence sera limitée aux catégories de personnes suivantes :

a) les participants désignés par les gouvernements des Etats membres et des membres associés de l'Unesco, de même que de tous autres Etats ou territoires auxquels le Conseil exécutif de l'Unesco décidera d'envoyer des invitations;

b) les participants venant à titre individuel ou envoyés par des institutions scientifiques ou industrielles, sous réserve de l'accord des Etats dont ils sont ressortissants.

En ce qui concerne cette catégorie, les demandes de participation pourront être adressées à l'Unesco, soit directement, soit par l'intermédiaire des autorités nationales qui pourront être désignées à cet effet par les Etats visés plus haut. Il sera donné suite à ces demandes dans toute la mesure du possible, compte tenu de la valeur scientifique des postulants et de la nécessité de maintenir la participation totale à la conférence dans des limites compatibles avec les locaux disponibles.

c) les représentants des Nations Unies et des Institutions spécialisées des Nations-Unies.

d) les représentants d'organisations scientifiques internationales.

Les participants désirant présenter des communications devront soumettre à l'Unesco les titres et résumés de 250 mots *avant le* 1er *mai* 1957 et les textes complets *avant le* 1er *juillet* 1957. Les langues de travail de la conférence seront l'anglais et le français. Les comptes rendus de la conférence seront publiés.

Tous détails supplémentaires peuvent être obtenus soit auprès de l'Unesco — Conférence radio-isotopes — 19, avenue Kléber, Paris (XVIe), France, soit dans chaque pays auprès des autorités nationales compétentes.

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

LE BULLETIN SIGNALÉTIQUE

Le Centre de Documentation du C.N.R.S. publie un « Bulletin Signalétique » dans lequel sont signalés par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques, publiés dans le monde entier.

Le Centre de Documentation de C.N.R.S. fournit également la reproduction sur microfilm ou sur papier des articles signalés dans le « Bulletin Signalétique » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

ABONNEMENT ANNUEL
(y compris la table générale des auteurs)

1re Partie.

	France	*Etranger*
(Mathématiques, physique, chimie, sciences de l'ingénieur)	6 500 fr.	7 500 fr.
Tirages à part. — 1re Partie.		
Section V. — Chimie générale et Chimie physique	1 000 fr.	1 200 fr.
Section VI. — Chimie minérale, Chimie organique, Chimie appliquée, Métallurgie	3 650 fr.	4 050 fr.
Section VII. — Sciences de l'ingénieur	2 500 fr.	2 750 fr.

ABONNEMENT AU CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5)e. C.C.P. Paris 9131-62. Tél. Dan. 87-20.

JOURNAL DES RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeur: Gondet).

Revue trimestrielle publiant des articles de recherches faites dans les différents laboratoires du C.N.R.S.

Prix de l'abonnement	1 200 fr.	1 500 fr.

CAHIER DU GROUPE FRANCAIS D'ÉTUDES DE RHEOLOGIE

Abonnement : 3 premiers numéros	1 100 fr
numéro isolé	400 fr

II. — OUVRAGES

Berthelot A.. — *Le noyau atomique*	100 fr.
Mlle Cauchois. — *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière.*	300 fr.

DUVAL. — *English for the Scientist* 450 fr.
DUVAL. — *Power is Science* (en préparation)
DUVAL. — *Wer sucht, der findet* (relié) 450 fr.
DUVAL. — *Besser spät als nie* 450 fr.
FABRY. — *L'Ozone Atmosphérique* 1 200 fr.
M. FRANÇON. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel* 1 000 fr.
FREYMANN. — *Spectre infrarouge et Structure moléculaire* 200 fr.
GRIVET. — *La résonance paramagnétique nucléaire.* (relié plein pellior rouge) 1 800 fr.

LANGEVIN P. — Les *Œuvres scientifiques*
Broché 2 000 fr.
Cartonné 2 400 fr.

J. PERRIN. — *Les Œuvres Scientifiques*
Broché 1 500 fr.
Cartonné 1 800 fr.

A. COTTON. — *Œuvres Scientifiques* (relié pleine toile) 1 400 fr.

SURUGUE. — *Technique Générale du Laboratoire de Physique*
Tome I. (2e Edition, relié plein pellior rouge) 2 400 fr.
Tome II. Broché 1 800 fr.
Cartonné 2 000 fr.
Tome III. Broché 2 700 fr.
Cartonné 3 000 fr.
VACHER. — *Techniques Physiques de Microanalyse biochimique.* 400 fr.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères 400 fr.
III. Spectres moléculaires 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire 700 fr.
XV. Analyse harmonique 600 fr.
XVII. Polarisation de la matière 1 800 fr.
XIX. Cinquantenaire de la découverte du radium 1 000 fr.
XIV. Adsorption et cinétique hétérogène 2 400 fr.
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden 2 000 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques 1 800 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux 1 800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs 1 200 fr.
LVI. L'Hydroxycarbonylation 1 000 fr.
LVII. Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié plein pellior rouge) 900 fr.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE AU SERVICE DES PUBLICATIONS DU C.N.R.S., 13, Quai Anatole France, Paris (7e). C.C.P., Paris 9061-11. Tél. INV. 45-95.

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

10. La Chimie des Hautes Températures 2 000 fr.
11. La structure chimique des protéines 500 fr.
12. Comportement des Homéotherme vis-à-vis du Stimulus froid 900 fr.

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

Le Centre d'Étude de Chimie Métallurgique 600 fr.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

• •

Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments

ANNEE 1957

L'Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments comportera en 1957, deux sessions qui se tiendront au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, aux dates suivantes :

1re *session :* 20 mai - 30 juin ;
2e *session :* 7 novembre - 17 décembre.

Dates limites pour les inscriptions :

1re *session :* 25 mars ; 2e *session :* 5 juin.

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'Etat, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 heures de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie-physique, Applications industrielles,
b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique importante; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes, ...).

Aux candidats médecins, non licenciés es sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques.

La commission qui examine les candidatures tient compte pour guider son choix, entre autres éléments d'appréciation, des raisons qui les motivent (projets de recherche, etc...). Il est indispensable que les intéressés fournissent à cet égard tous renseignements utiles.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. Grinberg, Section Mesures, Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. nº 2 par Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et du C.E.A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

Nota. — Le cours pourra éventuellement être prolongé, sur demande du candidat, par un stage de quelques jours (15 au maximum) dans un laboratoire du C.E.N. Le nombre de places réservées à cet effet est limité; les demandes de prolongation de stage devront être présentées en même temps que les demandes d'inscription.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.